T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ENDÜSTRİSİ KİMYASAL ÇAMURLARI İLE ATIK SULARDAN FOSFAT GİDERİMİ

ZÜLEYHA YAZICI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALÜMİNYUM ENDÜSTRİSİ KİMYASAL ÇAMURLARI İLE ATIK SULARDAN FOSFAT GİDERİMİ

ZÜLEYHA YAZICI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
DR. ÖĞR. ÜYESİ MELTEM ÇELEN

GEBZE
2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

PHOSPHATE REMOVAL FROM WASTEWATER USING ALUMINUM INDUSTRY CHEMICAL SLUDGES

ZÜLEYHA YAZICI

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

ASSIST. PROF. MELTEM ÇELEN

GEBZE

2019

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 03/07/2019 tarih ve 2019/30 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 16/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Züleyha Yazıcı'nın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE (TEZ DANIŞMANI)	:Dr. Öğr. Üyesi Meltem ÇELEN
ÜYE	:Prof. Dr. Mehmet KOBYA
ÜYE	:Doç Dr. Erhan GENGEÇ

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

...../...../..... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

ÖZET

Bu tez çalışmasında sulardan fosfat giderimi amacıyla en uygun adsorbantın tespit edilmesi ve optimum adsorpsiyon şartlarının belirlenmesi amaçlanmıştır. En uygun Adsorbantın belirlenmesi için sekiz tür adsorbant (alümina, zeolit, halloysit, kaonit, flux, borlu kil, alüminyum oksit) ile adsorbsiyon analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda en yüksek verimi sağlayan Alümina adsorbant olarak seçilmiştir. Adsorbantın belirlenmesinin ardından bir alüminyum işleme tesisinin atık çamurları kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile sentetik numunelerden fosfat giderimi araştırılmıştır. Öncelikle alüminyum işleme tesisinden alınan atık çamur farklı sıcaklıklarda (105, 400, 600 ^{o}C) fiziko-kimyasal şartlandırma işlemine tabi tutulmuştur. Daha sonra, farklı sıcaklıklarda şartlandırılmış adsorbantlar kullanılarak adsorbsiyon parametrelerinin verim üzerindeki etkisi incelenmiştir. İlk aşamada, sabit miktarlarda adsorbant kullanılarak adsorbsiyonun zamana bağlı değişimi incelenmiştir. İkinci aşamasında, farklı miktarlarda adsorbant kullanılarak 24 saat süreli adsorpsiyon analizleri ile optimum adsorbant miktarı belirlenmiştir. Üçüncü aşamada, pH'ın adsorpsiyona etkisini belirlemek için 3-8 arasındaki farklı pH değerlerinde adsorpsiyon analizleri yapılmıştır.

Sonuç olarak; en yüksek verim 600 ^{o}C'de şartlandırılmış olan adsorbant ile elde edilmiştir. Optimum adsorpsiyon süresi 100 dk, optimum adsorbant miktarı 0.2 gr ve optimum pH değeri 5 olarak belirlenmiştir. Optimum deney şartlarının belirlenmesinin ardından farklı fosfat konsantrasyonları için adsorpsiyon analizi gerçekleştirilerek izoterm hesaplamaları yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Langmuir ve Freundlich izoterm modellerine uygunluk açısından değerlendirilerek adsorpsiyon mekanizmasının Langmuir izotermine göre gerçekleştiği belirlenmiştir. Tez çalışmasının son bölümünde alümina ile belirlenen optimum şartlarda gerçek evsel atıksudan fosfat giderimi incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Fosfat, Alüminyum, Alüminyum endüstrisi atık çamuru, Adsorpsiyon, Langmuir izotermi.

SUMMARY

In this thesis, it is aimed to determine the most suitable adsorbent and the optimum adsorption conditions for phosphate removal from water by examining the adsorption parameters. Adsorption analyzes were performed using eight different adsorbents (alumina, zeolite, halloysite, kaonite, flux, boron clay, aluminum oxide) to determine the most suitable adsorbent. As the result, alumina showing the highest yield was chosen as the adsorbant. After determination of adsorbent, phosphate removal from synthetic samples was studied by adsorption method using waste sludge of aluminum processing industry facilities. First, the waste sludge was subjected to physico-chemical treatment at different temperatures (105, 400, 600 ^{0}C). Then, analyzes were performed to determine optimum values of adsorption parameters. In the first stage, time-dependent change of adsorption was investigated by using fixed amounts of adsorbent. In the second stage, the optimum amount of adsorbent was determined by 24 hour adsorption analysis using different amounts of adsorbent. In the third stage, adsorption analyzes were performed at different pH values between 3 and 8 in order to determine the effect of pH on adsorption.

As a result; the highest yield was obtained using the adsorbent conditioned at 600 ^{0}C. Optimum adsorption time was determined as 100 minutes, optimum adsorbent amount was 0.2 gr and optimum pH value was 5. After determination of optimum experimental conditions, adsorption analysis was performed for isotherm calculations. The results were evaluated for Langmuir and Freundlich isotherm models and it was concluded that adsorption was performed according to Langmuir isotherm. In the last section of the study, phosphate removal from real domestic wastewater by alumina under determined optimum conditions was investigated.

Key Words: Phosphate, Aluminum, Alumınum industry chemıcal sludge, Adsorption, Langmuir isotherm.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitim dönemim ve tez sürecim boyunca hiçbir destekten kaçınmayan, mesai saatleri dışında dahi çalışma yapmama olanak sağlayan kıymetli hocam Prof. Dr. M. Salim ÖNCEL hocama,

Tez yazma konusunda her türlü yardımı gösteren ve sabırla bana yardımcı olan danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Meltem ÇELEN hocama

Deneysel çalışmalar esnasında ve tez için literatür araştırmalarımda engin tecrübelerini benimle paylaşan Prof. Dr. Mehmet KOBYA hocama

Yüksek Lisans eğitim dönemim boyunca birlikte yol aldığımız, haftalarca deneysel çalışmalar yaptığım değerli arkadaşım Dilek KUVVET ÖZTÜRE' ye ve desteklerinden dolayı arkadaşım Mehmet ÖZER' e

Ve daima arkamda olan, bana örnek olup beni motive eden sevgili Aileme ve özellikle annem Gülizar YAZICI 'ya vermiş oldukları sonsuz destekten dolayı en samimi teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği	2
2. LİTERATÜR	3
2.1. Alüminyum Kimyası	3
2.1.1. Alüminyum Sektörü Arıtma Çamurları	3
2.1.2. Alüminyum Çökme Mekanizması	4
2.1.3. Alümina	5
2.1.4. Alüminyum Sektörü Proses Atık Suları	6
2.2. Fosfat Kimyası	8
2.2.1. Fosfat Kirlilik Kaynakları	10
2.2.2. Fosfat Arıtma Yöntemleri	12
2.2.2.1. Kimyasal Yöntemler	13
2.2.2.2. Biyolojik Yöntemler	14
2.3. Adsorpsiyon	14
2.3.1. Adsorpsiyon Türleri	14
2.3.1.1. Fiziksel Adsorpsiyon	14
2.3.1.2. Kimyasal Adsorpsiyon	15
2.3.1.3. İyonik Adsorpsiyon	15
2.3.2. Adsorpsiyon İzotermleri	15
2.3.2.1. Freundlich Adsorpsiyon İzotermi	16
2.3.2.2. Langmuir Adsorpsiyon İzotermi	16
2.3.2.3. Dubinin Raduskevich (D-R) Adsorpsiyon İzotermi	17

2.3.2.4. Brunauer – Emmet – Teller (BET) Adsorpsiyon İzotermi 18
2.3.3. Adsorpsiyon Kinetiği 19
3. MATERYAL METOT 20
3.1. Deney Çözeltilerinin hazırlanması 20
3.1.1. Fosfat Çözeltisi 20
3.1.2. Vanadat – Molibdat Reaktif Çözeltisi 20
3.1.3. Standart Fosfat Çözeltileri 21
3.2. Adsorbantın Belirlenmesi 22
3.3. Adsorbantın Şartlandırılması 23
3.4. Adsorpsiyon Analizleri 23
3.4.1. Adsorbant Miktarının Belirlenmesi 23
3.4.2.Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi 24
3.4.3. Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi 24
3.4.4. Seçilen Adsorbant için pH ve Süre Etkisi 25
3.4.5. Seçilen Adsorbant için Konsantrasyon ve Süre Etkisi 25
3.4.6. Seçilen Adsorbant için Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisi 25
3.4.7. Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su Üzerine Miktar ve Süre Etkisi 26
3.4.8. Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su Üzerine pH ve Süre Etkisi 26
3.5. Hesaplamalar 26
3.6. Kullanılan Cihazlar 27
4. SONUÇLAR 30
4.1. Adsorbant Seçimi 30
4.2. Adsorbantın Şartlandırılması 31
4.3. Adsorbant Miktarının Belirlenmesi 33
4.4. Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi 34
4.5. Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi 35
4.6. Alümina 600 ^{0}C için pH ve Süre Belirlemesi 36
4.7. Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Süre Belirlemesi 37
4.8. Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Sıcaklık Belirlemesi 38
4.9. Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su üzerine Miktar ve Süre Etkisi 39

4.10. Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su üzerine pH ve Süre Etkisi 40
4.11. Adsorpsiyon İzotermi 41
5. DEĞERLENDİRME 44

KAYNAKLAR 46
ÖZGEÇMİŞ 48
EKLER 49

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
^{0}C	:	Santigrat
Al	:	Alüminyum
Al_2O_3	:	Alüminyum Oksit - Alümina
PO_4^-	:	Fosfat
C	:	Karbon
Ca^{+2}	:	Kalsiyum
dk	:	Dakika
O	:	Oksijen
gr	:	Gram
N	:	Azot
H	:	Hidrojen
Mg^{+2}	:	Magnezyum
BET	:	Brunauer – Emmet – Teller Adsorpsiyon İzotermi
D-R	:	Dubinin Raduskevich (D-R)Adsorpsiyon İzotermi
GTÜ	:	Gebze Teknik Üniversitesi
mg	:	Miligram
mL	:	Mililitre
mM	:	Mili molar
nm	:	Nanometre
ppm	:	Milyonda bir (per part million)
XRD	:	X Işını Difraktometresi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No:		Sayfa
2.1:	Sudaki Alüminyum Türlerinin pH ile Değişim Grafiği.	5
2.2:	Alümina (Al_2O_3) Kimyasal Yapısı.	6
2.3:	Alüminyum Üretim Tesisine Ait Akım şeması.	7
2.4:	Su Ortamındaki Fosfat Fosfat Bileşikleri ve Kimyasal Yapıları.	9
2.5:	Fosfatın (Pirofosfat) Su ile Reaksiyonu.	9
2.6:	Fosfatın (Pentasodyumtrifosfat) Sodyum Hidroksit (Kostik) ile Reaksiyonu.	10
3.1:	Spektrofotometre Kalibrasyon Eğrisi.	21
3.2:	Kullanılan Adsorbantlar.	22
3.3:	Şartlandırılmış Adsorbantlar.	23
3.4:	Hassas Terazi.	28
3.5:	Çalkalayıcı.	28
3.6:	Etüv.	29
3.7:	Spektrofotometre.	29
4.1:	Adsorbantların Verim Grafiği.	30
4.2:	Amorf Yapıdaki XRD Grafiği.	31
4.3:	110 ^{0}C Isıtılan Al_2O_3.	32
4.4:	Alümina 600 ^{0}C için XRD Diyagramı.	32
4.5:	Adsorbantın Miktarının belirlenmesi.	33
4.6:	Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi.	34
4.7:	Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi.	35
4.8:	Alümina 600 ^{0}C için pH ve Süre Belirlemesi.	36
4.9:	Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Süre Belirlemesi.	37
4.10:	Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Sıcaklık Belirlemesi.	38
4.11:	Ham Su için Konsantrasyon ve Süre Etkisi.	39
4.12:	Ham Su için pH ve Süre Etkisi.	40
4.13:	Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Grafiği.	42
4.14:	Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği.	43

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Su Ortamındaki Fosfat Konsantrasyonları.	11
2.2:	Sanayilere Göre Fosfor (P) Deşarj Limitleri.	12
2.3:	Göller, Göletler, Bataklıklar Ve Baraj Haznelerinin Ötrofikasyon Kontrolü Sınır Değerleri.	13
2.4:	Atık suların Altyapı Tesislerinden Deşarj Limitleri.	13
4.1:	Adsorpsiyon İzoterm Deneysel Sonuçları.	41
4.2:	Langmuir İzoterm Katsayıları.	42
4.3:	Freundlich İzoterm Katsayıları.	42

1. GİRİŞ

Fosfor yeryüzünde, karada ve su ortamında bulunur. Atmosferde ise fosfor yok denilecek kadar azdır. Karada buluna fosfor genellikle kayalarda mineral halde bulunur. Bitkilerin ihtiyaç duyduğu fosfor oldukça kısıtlı olup kayalarda çözünmemiş halde bulunur. Bitkilerin fosfor ihtiyacını karşılamak için dışarıdan gübre olarak verilir. Bitkiler bu fosforun bir kısmını kullanırken geriye kalan kısım artık fosfor olarak toprakta birikir. Yağışlar ve sulama neticesinde artık fosfor yüzeysel sulara ulaşır. Bunun yanı sıra evsel ve sanayi atık suları da fosfor kirliliğine neden olmaktadır.

Fosfat ve azot gibi nütrientler; sularda alg üremesini arttırarak yaşam döngüsünü bozmaktadır. Çeşitli kaynaklardan yüzey sularına ulaşan fosfatlar suyun oksijen bakımından zengin üst kısımlarında bulunan alg ve diğer yeşil bitkilerin aşırı miktarda çoğalmasına sebep olmaktadır. Artan alg miktarı suyun dip tabakasında oksijensiz bir ortam oluşmasına sebebiyet verir. Zamanla çöken alg ve yeşil bitkiler oksijen seviyesi azalmış ve pH seviyesi artmış olan bir ekosistem oluşturur. Bu durum ötrofikasyon olarak adlandırılır. Böyle bir ortam canlıların yaşaması için elverişli değildir. Sularda bulunan yüksek düzeydeki fosfor ve buna bağlı olarak fosfat, akarsu göl ve nehirlerde ötrofikasyonu hızlandırmaktadır. Ötrofikasyonun yanı sıra toprak erozyonu sonucunda baraj ve göletlere ulaşan aşırı düzeydeki fosfat kompleksler halinde çökerek bu yapıların kullanma ömürlerinden daha önce dolmasına ve kullanılamaz hale gelmesine neden olmaktadır.

Sulardan fosforun arıtılmasında kullanılan yöntemler 3 temel başlık altında incelenebilir. Bunlar; fiziksel, kimyasal ve biyolojik yöntemlerdir. Atık su içerisinde çözünmemiş halde olan fosforun giderilmesi işlemi daha kolay iken, çözünmüş haldeki fosforun giderilmesi işlemi oldukça zordur. Çözünmemiş fosfor için fiziksel ve kimyasal yöntemler kullanılırken çözünmüş fosfor için mikroorganizmaların kullanıldığı biyolojik yöntemler uygulanır. Biyolojik yöntemin yeterli olmadığı durumlarda alüminyum kullanarak çözünmüş haldeki fosfor giderimi sağlanmaktadır.

Alüminyum, geniş kullanım alanı ile çağın metali olarak adlandırılabilir. Otomotiv sanayinden gıda sektörüne, ambalaj sektöründen inşaat sektörüne kadar pek çok alanda kullanılmaktadır.

Alüminyum birincil kaynaklar olarak boksit rezervlerinden, ikincil kaynak olarak geri dönüşüm materyallerinden elde edilmektedir. Nüfus artışı ile paralel olarak alüminyum sektöründe hammadde ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Bu ihtiyacı karşılamak için üretimin bir girdisi olan alüminyumun geri dönüştürülerek kullanılması önem arz etmektedir.

1.1 Tezin Amacı, Katkısı ve İçeriği

Fosfatlardan kaynaklı çevre kirliliği sanayileşmeyle birlikte artmaktadır. Evsel ve sanayi atık suları belli arıtma işlemlerine tabi tutularak ekosisteme deşarj edilmektedir. Bu şekilde atık sularla ekosisteme bırakılan fosfatın çevreye olan etkilerini azaltmak ve çevre kirliliğinin önüne geçebilmek amacıyla pek çok çalışma yapılmıştır. Bu yöntemlerden biri de fosfatların atık sulardan adsorpsiyon tekniği ile giderilmesidir.

Sanayi üretiminden kaynaklı diğer bir çevre sorunu da hemen her alanında kullanılan alüminyumdan kaynaklanmaktadır. Alüminyum işleme tesisleri alüminyumu ürünlere dönüştürürken, atık sularında alüminyum çamuru oluşmaktadır. Alüminyum tesislerinden atık olarak çevreye deşarj edilen alüminyum çamurlarının arıtma sistemlerinde adsorbant olarak kullanılması yaklaşımı hem alüminyumun tekrar kullanılmasına olanak sağlayacak hem de kirliliği önlemeye yönelik çalışmaların maliyetini azaltacaktır. Günümüzde çevreye zarar vermeyen ve çevreyi korumayı hedef alan yaklaşımlar oldukça önemlidir. Ayrıca kaynaklarımızın sınırlı olduğu düşünüldüğünde var olan kaynakları optimum şekilde kullanmak çevre açısından büyük bir değer taşımaktadır.

Bu tez çalışmasında alüminyum işleme tesisine ait atık alüminyum çamurları ile evsel ve sanayi çıkışlı atık sulardaki fosfatın bertarafının sağlanması amaçlanmıştır. Alüminyum atık çamurları, atık sulardaki fosfatı adsorplayarak kendi yüzeyine tutunmasını sağlamaktadır. Tez çalışmasında öncelikle sentetik olan numunelerde adsorbsiyon analizleri gerçekleştirilmiş ardından belirlenen optimum şartlarda gerçek evsel atık su kullanılarak deneyler yapılmıştır.

2. LİTERATÜR

2.1 Alüminyum Kimyası

Alüminyum, atom numarası 13 olan parlak gri renkli bir metaldir. Yer kabuğunda yaklaşık % 8 oranında bulunmakta ve en çok bulunan 3. element konumundadır. Alüminyum yeryüzünde kayaçlarda, killi topraklarda feldispatlarda ve özellikle boksitte yüksek oranda bulunur. Boksitin % 50' lik oranı alüminyuma aittir. Kolay bulunan elementlerden biri olması sebebiyle diğer metallere göre çok daha ekonomiktir.

Alüminyum, kolay oksitlenen bir metaldir. Saf halde yumuşak ve dayanıksızdır. Bununla birlikte alüminyum çok kolay işlenebilen yumuşak ve hafif bir yapıya sahiptir. Bu özellikleri alüminyumun pek çok alanda kullanılmasına olanak sağlar. Hafif olması sebebiyle; uçak, uzay araçlarında ve tüm taşıtlarda kullanılan alüminyum, bir diğer özelliği olan iletkenlik özelliği sayesinde elektrik/elektronik sektöründe kullanılır. Alüminyum kolay soğuyan bir yapıya sahip olduğundan soğutma ekipmanlarında ve ambalaj malzemesi olarak kullanılır. Rengi ve işlenebilirliği sebebiyle dekoratif amaçlı ürünlerde de kullanılır. Yeni teknoloji alanlarının gelişmesi ile birlikte alüminyumun kullanım alanları da her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle 21. Yüzyılın metali olarak adlandırılabilir. [1].

2.1.1 Alüminyum Sektörü Arıtma Çamurları

Türkiye alüminyum sektörü son yıllarda büyük bir ivme kaydetmiş ve hızlı bir gelişim göstermiştir. Alüminyum sanayiinden elde edilen verilere göre ekonomik daralmanın olduğu yıllarda dahi büyümesini sürdüren bir sektör olmuştur. Avrupa üretim miktarının neredeyse tamamı kadar bir üretime sahip olan Türkiye, üretim kapasitesiyle dünyanın 10. sırasında yer almaktadır. Tüketim miktarlarına baktığımızda ise aynı şeyi söylemek pek mümkün değildir. Çünkü kişi başı verilerde Avrupa 25-30 kg, ülkemizde ise 15-20 kg civarındadır [2].

Alüminyum üretim şekli birincil ve ikincil üretim olarak ikiye ayrılmaktadır. Birincil üretimde hammadde olarak boksit kullanılmaktadır. Ülkemizde birincil üretim yapan tek tesis Eti Alüminyum/ Seydişehir tesisleridir.

Bunun dışında üretim yapan tesisler ikincil üretim yapmaktadır. İkincil üretim yapılan tesislerde alüminyum 3 farklı kaynaktan elde edilir. Bu kaynaklar;

- Eski hurda ve kullanılmış malzemelerden oluşan atıklar
- Birincil hammadde kullanarak üretim yapan tesislerin üretim süreçlerinde oluşan yeni hurda atıklar
- Cüruf kaynaklı alüminyum (metalik alüminyum ve oksit alaşımlar)

Birincil ve ikincil üretim tesislerinde alüminyumun işlenmesi ve üretilmesi proseslerinde, yapılan işlemlere göre içerisinde alüminyum ve diğer ağır metallerin bulunduğu bir atık çamur oluşmaktadır. Tesislerdeki üretim aşamalarında belli alanlarda atık su oluşur. Bu atık suların arıtılması sırasında uygulanan kimyasal çöktürme işleminde de alüminyum ve diğer metalleri içeren bir atık çamur oluşmaktadır [2].

2.1.2 Alüminyum Çökme Mekanizması

Alüminyumun giderilmesi için kullanılan çeşitli yöntemler mevcuttur. Bu yöntemler; ters osmoz, reçine kullanımı ve elektrodiyalizdir. Bunların haricinde kireçle yumuşatma, koagülasyon, kimyasal çöktürme, sedimantasyon ve filtrasyon metotları uygulanabilir. Bu yöntemler arasında verimli olabilmek adına en sık kullanılanı kimyasal çöktürmedir. Bununla birlikte bu yöntemin de yetersiz metal geri kazanımı, sürekli kimyasal girdisi ve işletme için yüksek maliyet gibi dezavantajları vardır. Aynı zamanda yüksek su içeriği olan bir atık çamur oluşmaktadır.

Alüminyumun çökme mekanizması; koagülasyon, flokülasyon ve çöktürme aşamalarından oluşmaktadır. Alüminyum suyla birleştiğinde, çözünmeyen bir madde olan Alüminyum hidroksit meydana getirir. Alüminyum ve alüminyumlu bileşiklerin su ile reaksiyonları Eşitlik (2.1),(2.2),(2.3),(2.4),(2.5),(2.6)'da verilmiştir [3], [4].

$$Al + 3OH \rightarrow Al(OH)_3 \tag{2.1}$$

$$Al(OH)_3 + OH \rightarrow Al(OH)_4 \tag{2.2}$$

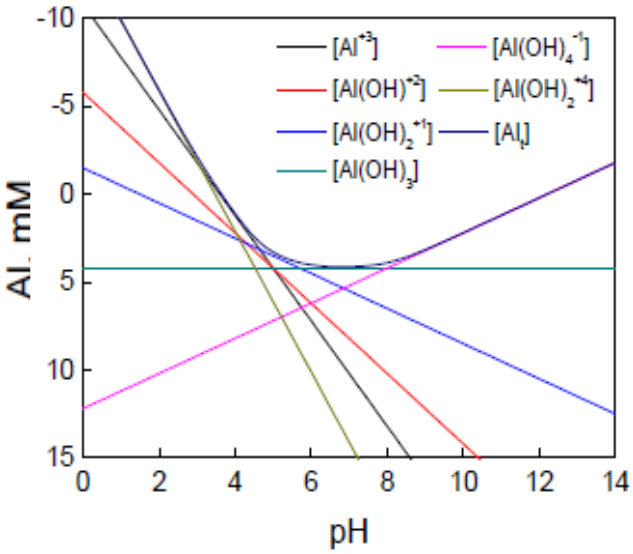
$$Al(OH)_4 \rightarrow AlOOH + OH + H_2O \quad (2.3)$$

$$2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \quad (2.4)$$

$$Al + PO_4 \rightarrow AlPO_4 \quad (2.5)$$

$$Al_2(SO_4)_3.18H_2O + 3\ Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Al(OH)_3 + 3CaSO_4 + 18\ H_2O + 6CO_2 \quad (2.6)$$

Alüminyumun çökmesi için en etkin pH aralığı 6 -7' dir. pH'ın düşük olduğu durumlarda ortama bir miktar kireç ilave edilir. Şekil 2.1'de sulu çözeltideki alüminyum türlerinin pH ile değişimi verilmektedir [3].

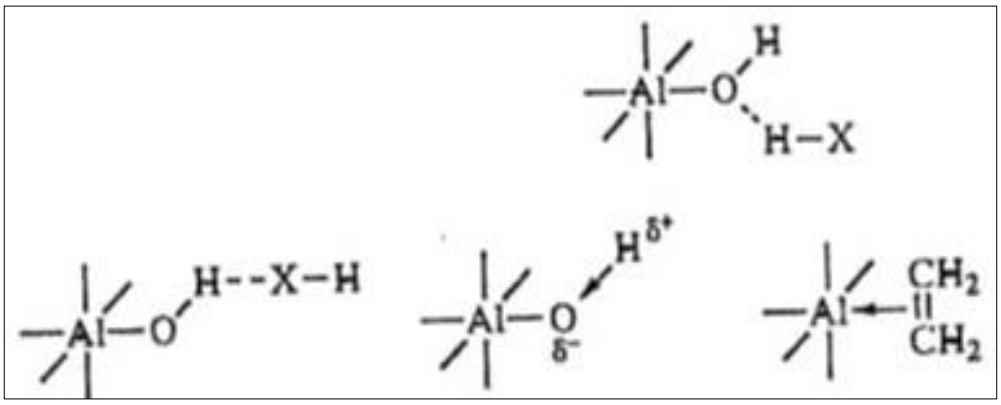


Şekil 2.1: Sudaki Alüminyum Türlerinin pH ile Değişim Grafiği.

2.1.3 Alümina

Alümina, alüminyum oksidin yaygın kullanılan bir adıdır. Genellikle boksit cevherinden, bayer yöntemi ile elde edilir ve alüminyum sanayisinde kullanılır. Alümina ısı etkisine bağlı olarak iki kristal yapıda bulunur. Alümina, 500 ^{0}C sıcaklık altında γ alümina, daha yüksek sıcaklıklarda ise α alümina kristalize yapısındadır. Alüminalar geniş yüzey alanı, porozitesi, kimyasal yüzey yapısı ve çok kolay bulunabilirliği nedeniyle adsorpsiyon için çok yaygın olarak kullanılan bir adsorbanttır. Alüminalar ısıtılarak yapısındaki su kaybedilir ve aktif alümina haline

getirilir. Alüminanın internal surface olarak adlandırılan iç yüzeyi 300 m^2/gr kadardır ve bu internal surface alanı anyon adsorplama özelliğindedir. Aktif alümina iç yüzey alanı sayesinde fosfat (PO_4) anyonunu adsorplayabilir. Alümina minerolojik olarak incelendiğinde korund, alüminyum oksit, α alüminyum oksit ve benzeri kristal yapılar ihtiva eder. Şekil 2.2 de alüminanın kimyasal yapısı gösterilmiştir [5].



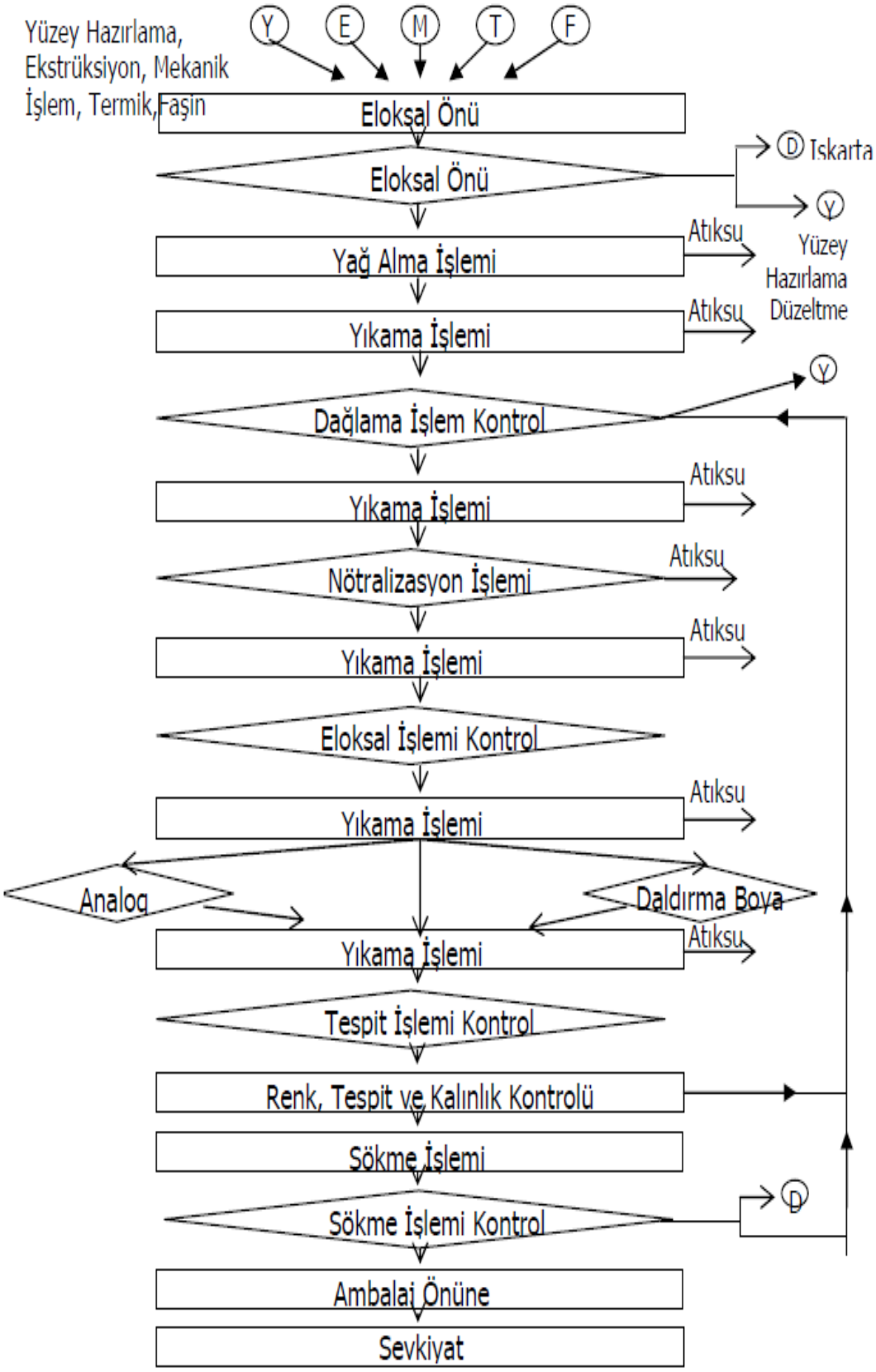
Şekil 2.2: Alümina (Al_2O_3) Kimyasal Yapısı.

Alüminalar, yapısındaki - OH bağları sayesinde hidrojen bağları yapar. Alüminalar safsızlık derecelerine göre farklı renklerde (beyaz, kahverengi, pembe vb.) bulunurlar. Fiziksel ve kimyasal özellikleri açısından bakıldığında Alümina (Al_2O_3) çok sert bir madde olup zımparalama, refrakter madde, aşındırıcı malzeme ve özellikle adsorbant madde olarak kullanılır.

Erime sonkası 2050 ^{0}C, içerdiği safsızlık oranına göre özgül ağırlığı; beyaz ve pembe korund için 3.92 g/cm^3, kahverengi korund için 3.96 g/cm^3, alüminyum oksit için 3.98'dir. Sertlik mohs cinsinden 9'dur [5], [6].

2.1.4 Alüminyum Sektörü Proses Atık Suları

Alüminyum işleme tesislerinde birincil hammadde kaynaklı veya ikincil hammadde kaynaklı üretimlerde alüminyum içerikli atık çamurları oluşmaktadır. Bu çamurlar su kirliliği kontrolü yönetmeliğine göre uygun limitlere getirilerek deşarj edilse de alüminyum içeriği oldukça yüksek olmaktadır. Şekil 2.3'de bir alüminyum üretim tesisinin akım şeması verilmektedir [7]. Akım şeması incelendiğinde prosesin 7 farklı aşamasında atık su oluşmaktadır. Atık su oluşan aşamaların her birinin sonucunda çöken bir arıtma çamuru mevcuttur.



Şekil 2.3: Alüminyum Üretim Tesisine Ait Akım Şeması.

2.2 Fosfat (PO_4) Kimyası

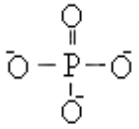
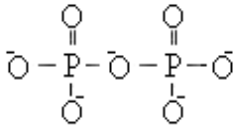
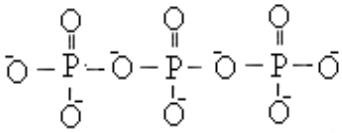
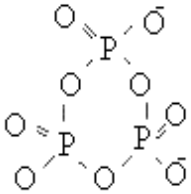
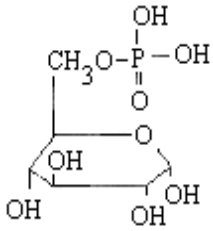
Fosfat, yüksek afiniteye sahip olan fosfor elementinin yapmış olduğu bir bileşiktir. Fosforun atom numarası 15 dir ve canlı yapısında karbon (C), Hidrojen (H), Azot (N), Oksijen (O) ile birlikte en fazla bulunan elementtir. Fosfor bağ yapma eğilimde olduğundan doğada asla serbest halde bulunmaz. Genellikle fosforik asit tuzu ve esterleri şeklinde bulunur. Fosfat türlerinde en öncelikli olan orto fosfattır ve fosforik asit tuzlarından oluşur.

Fosfatlar doğal olarak kayaçlarda ve karada bulunurlar. Bunun yanı sıra sanayi ürünü olarak da fosfat bulunmaktadır. Doğada PO_4 iyonu şeklinde bulunan fosfat kalsiyum (Ca) ve magnezyum (Mg) ile basit tuz bileşikleri yapar. Afrika da bulunan fosforit ($Ca_5(PO_4)_3Cl$), Guano adındaki kuş dışkılarından oluşan yığıntılar bunlara örnek verilebilir. Sanayi ürünü olan fosfatlar ise genellikle fosfat kullanım alanları için üretilen maddelerdir. Gübre sanayi, deterjan ve temizlik ürünleri sanayi, yem sanayi, haşere ilaçları, dişçilik maddeleri, boya sektörü gibi alanlardır. Fosfatın çok geniş kullanım alanının olması çevresel sorun olarak da fosfat sorunu olarak karşımıza çıkmasına sebebiyet verir [8], [9].

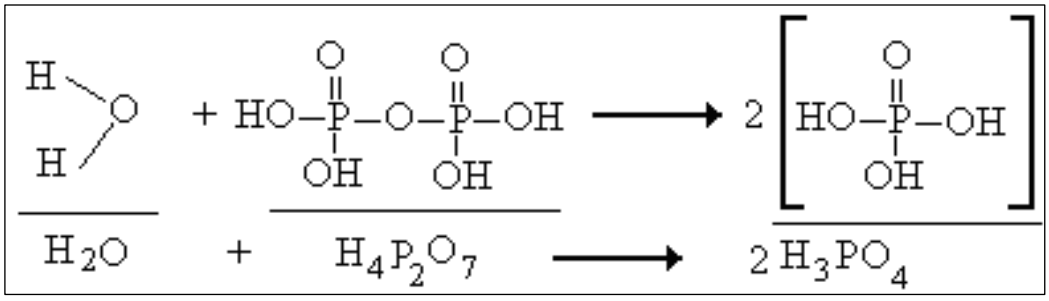
Atık sulardaki fosforun büyük bir bölümü evsel ve endüstriyel kökenli atıklardan ve evlerde kullanılan deterjanın yapısındaki fosfattan ileri gelir. Organik fosfor bileşiklerinin temelini ortafosfat anyonu oluşturur. Bu anyondaki fosfor atomu bir tetraederin merkezinde, oksijen atomu ise köşelerde bulunurlar. Arıtılmamış atıksuların 1 m^3 ‘de yaklaşık; 5g ortofosfatlar, 3g tripolifosfatlar, 1g pirofosfat ve 1g organik fosfat bulunmaktadır.

Fosfor sularda ve atıksularda çeşitli yapılarda bulunur. Bunlar başlıca ortofosfatlar, kondanse fosfatlar ve organik fosfordur. Kondanse fosfatların düz yapıda olanları polifosfatlar, halkalı yapıdakileri metafosfatlar olarak adlandırılır. Su ortamında fosfor, çok yönlü karmaşık kimyasal ve biyokimyasal dengelerin temel öğelerinden biridir. Fosfor gerek doğal su ortamlarında gerekse atık su arıtımında pek çok reaksiyona girmektedir [8], [9].

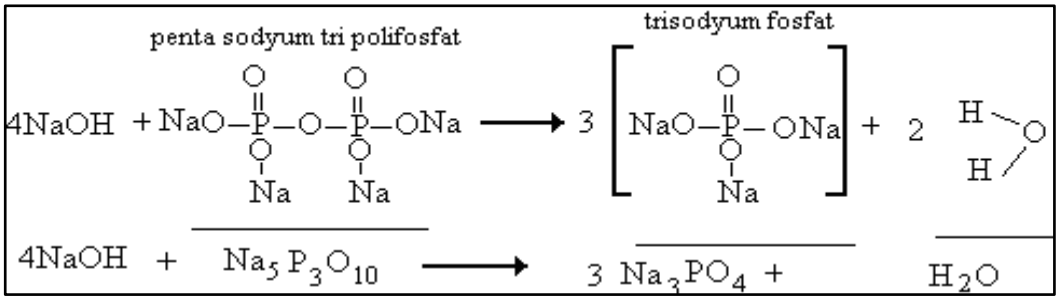
Şekil 2.4’de fosfat bileşiklerinin kimyasal yapısı gösterilmektedir. Şekil 2.5 ve Şekil 2.6’ da ise fosfatın reaksiyonları görülmektedir [10].

Bileşik	Kimyasal Yapı	Önemli Birimler	25 °C asit iyonlaşma sabitleri	Derişim
Ortofosfatlar		H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-} HPO_4^{2-}	$pK_{a,1} = 2.1$ $pK_{a,2} = 7.2$ $pK_{a,3} = 12.3$	5.1
Polifosfatlar	 Pirofosfat	$H_4P_2O_7$, $H_3P_2O_7^-$ $H_3P_2O_7^{2-}$ $HP_2O_7^{-3}$ $P_2O_7^{-3}$ $HP_2O_7^{-3}$	$pK_{a,1} = 1.52$ $pK_{a,2} = 2.4$ $pK_{a,3} = 6.6$ $pK_{a,4} = 9.2$	1
	 Tripolifosfat	$H_3P_3O_{10}^{2-}$ $H_2P_3O_{10}^{3-}$ $HP_3O_{10}^{4-}$, $P_3O_{10}^{5-}$ $HP_3O_{10}^{4-}$	$pK_{a,3} = 2.3$ $pK_{a,4} = 6.5$ $pK_{a,5} = 9.2$	
Metafosfatlar	 Trimetafosfat	$HP_3O_3^{2-}$, $P_3O_9^{3-}$	$pK_{a,3} = 2.1$	3
Organik fosfatlar				1

Şekil 2.4: Su Ortamındaki Fosfat Bileşikleri ve Kimyasal yapısı.



Şekil 2.5: Fosfatın (pirofosfat) Su ile Reaksiyonu.



Şekil 2.6: Fosfatın (Penta sodyum tri fosfat) Sodyum hidroksit (kostik) ile Reaksiyonu.

2.2.1 Fosfat (PO_4) Kirlilik Kaynakları

Çevre için önemli bir sorun da atık sularda ortaya çıkan fosfat kirliliğidir. Çeşitli fosfat bileşikleri günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Deterjanlar ve temizlik ürünleri günlük hayatımızda fazlaca kullandığımız ürünlerdir. Bu ürünler içerik bakımından fosfor ve buna bağlı olarak fosfat bileşiklerini barındırmaktadır.

Fosfatlar endüstriyel suların yumuşatılmasında kullanılmaktadır. Burada amaç Fosfat bileşiklerinin daha az çözünür şekilde kalsiyum tuzları oluşturma prensibine dayanır. Ayrıca kondanse yani yoğun fosfatlar kazan sularında Ca^{+2} ve Fe^{+2} kompleksleri için bir vasıta olarak kullanılır. Eşik yani giriş arıtma ajanı olarak sodyum tripolifosfat (Na_3PO_4) kullanılarak kalsiyum kristallerini yüzeyinde adsorplar ve kalsiyumun $CaCO_3(s)$ şeklinde çökelmesi önlenmiş olunur. Ayrıca fosfatlar sentetik deterjan formülasyonlarında kullanılır. Burada tripolifosfat kir partiküllerini dengeler ve kararlı hale getirerek, Ca^{+2} ve Mg^{+2} kompleksleri deterjan molekülü ile birleşerek kirlerin giderilmesini sağlar.

Bütün bu kullanımlarının yanı sıra, pek çok organik ve inorganik fosfor bileşikleri endüstriyel işlemlerde ve tarımda gübre olarak kullanılmaktadır. Evsel ve endüstri amaçlı kullanılan fosfor içerikli tüm ürünlerin kullanımı sonucu atık sular ortaya çıkmaktadır. Fosfor içerikli bu atık suların ekosisteme deşarjı ile ötrofikasyon oluşur. Bu sebeple atık suların deşarjından evvel içerisindeki fosforun giderilmesi gerekmektedir. Tablo 2.1' de çeşitli atık sulardaki ve su ortamlarındaki fosfor konsantrasyonları verilmiştir [11]. Atık suların hangi kaynaktan geldiğine bakılarak içerisinde ki fosfor oranını hakkında fikir edinilebilir [12], [13], [14].

Tablo 2.1: Su Ortamındaki Fosfor Konsantrasyonları.

Atık su Kaynağı	Konsantrasyon, (P) mg/L
Evsel atık sular	3-15
Tarım drenaj suları	0.05-1
Göl yüzey suları	0.01-0.04
Ötrofik göller	0.03-1.5
Akarsular	0.01-1
Okyanus suları(ortalama)	0.07
Yağmur suyu	0.004-0.003
İkincil arıtım çıkış suları	3-1
Bira fabrikası atık suları	13-51
Mezbaha atık suları	44
Süt fabrikası atık suları	3-4
Patates nişastası üretim atık suları	141
Kâğıt fabrikası atık suları	0.35
Tekstil fabrikası atık suları	5-103
Şeker fabrikası Atık Suları	
Yıkama suyu	6-30
Presleme suyu	20-200

Yeni deşarj edilmiş bir evsel atıksuda yaklaşık olarak 5 mg/L ortofosfat, 3 mg/L tripolifosfat, 1 mg/L profosfat ve < 1 mg/L organik fosfat bulunur. Uzun süre beklemiş olan atık sular ve arıtma işlemine tabi tutulmuş atık sulardaki fosfat mikroorganizmalar sayesinde hidrolize olur.

Genellikle evsel atık sular 10-20 ^{0}C sıcaklıkta ve pH 6.5 - 8.0 aralığında bulunur. Evsel kökenli atık sularda çok yoğun konsantrasyonlarda fosfat türleri bulunur. Arıtma tesisine ulaşıncaya kadar geçen sürede fosfatlar ortofosfat bileşiklerine dönüşmüş olmaktadır [14], [15].

2.2.2 Fosfat (PO_4) Arıtma Yöntemleri

Fosfat fiziksel, kimyasal ve biyolojik arıtım prosesleri ile giderilmektedir. Biyolojik arıtımda hassas proses aşamaları, ön işlemler ve uzun işlem sürelerinden dolayı pek tercih edilmez. Bunun yerine en uygun yöntem fiziksel ve kimyasal arıtım yöntemidir. Bunların dışında önemli bir arıtım yöntemi de adsorpsiyondur [16].

Bir çevre sorunu olan fosfatın bertarafının sağlanmasında ulusal deşarj limitlerine riayet edilmesi zorunludur. Kirlilik kaynağına göre belirlenen deşarj limitleri Çevre ve Şehircilik Bakanlığı Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliğine göre belirlenmiştir [17]. Tablo 2.2.'de sanayi üretim alanlarına göre fosfor deşarj limitleri gösterilmiştir. Tablo 2.3'de ötröfikasyon kontrol sınır değerlerim gösterilmiştir. Tablo 2.4'te ise atık su tesislerinden deşarj limitleri gösterilmektedir. Belirtilen limitlerin sağlayabilmesi adına atık sular belli arıtım işlemlerine tabii tutulur. Bu şekilde fosfat giderimi sağlamak ve limitlere uygun hale getirmek için kimyasal ve biyolojik fosfat arıtımı yapılır [16], [17].

Tablo 2.2: Sanayilere Göre Fosfor (P) Deşarj Limitleri.

ATIKSU KAYNAĞI/SEKTÖR	BİRİM	Kompozit Numune 2 SAATLIK	Kompozit Numune 24 SAATLIK
Biyodizel tesisleri	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	2	1
Katı Artık Değerlendirme ve Bertaraf Tesisleri	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	2	1
Tüm OSGB'ler ve sektör tanımlaması yapılamayan yerler	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	2	1
Kimya Sanayii (Deterjan Üretimi ve Benzerleri)	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	2	1
Kimya Sanayi (Plastik Maddelerin İşlenmesi ve Üretimi)	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	2,5	1
Termik Santraller ve Benzerleri)	Toplam Fosfor (P)(mg/L)	8	-
Kimya Sanayii (Gübre Üretimi vb. Fosforik Asit ve/veya Fosfatlı Kayadan Fosfatlı Gübre Üretimi)	Fosfat Fosforu (PO_4-P) (mg/L)	-	35
Gıda Sanayi (Büyükbaş, Küçükbaş Hayvan Besiciliği ve Tavukhaneler	Fosfat Fosforu (PO_4-P) (mg/L)	3	2

Tablo 2.3: Göller, Göletler, Bataklıklar ve Baraj Haznelerinin Ötrofikasyon Kontrolü Sınır Değerleri.

İstenen Özellikler	Kullanım Alanı	
	Doğal koruma alanı ve rekreasyon	Çeşitli kullanımlar için (doğal olarak tuzlu, acı ve sodalı göller dahil)
Toplam fosfor (mg/L)	0.005	0.1

Tablo 2.4: Atık Suların Altyapı Tesislerinden Deşarj Limitleri.

PARAMETRE	KANALIZASYON SISTEMLERI TAM ARITMA ILE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESISLERINDE	KANALIZASYON SISTEMLERI DERIN DENIZ DEŞARJI ILE SONUÇLANAN ATIKSU ALTYAPI TESISLERINDE
Toplam fosfor (P) (mg/L)	-	10

2.2.2.1 Kimyasal Yöntemler

Fosfatın kimyasal yöntemle arıtım için birkaç farklı metod kullanılmaktadır. Fosfat arıtımında kullanılan kimyasalların kısa açıklamaları şu şekildedir;

- Alimünyum tuzları: Alüminyum sülfat (alum) ve sodyum alüminattan oluşmaktadır. Denklemlerde verilen değerlere oranla pratikte işlemi gerçekleştirirken eklenen oranları daha fazladır. Alum, daha düşük maliyete dayanan en yaygın kullanılan alüminyum tuzudur. Diğer kullanılan alüminyum tuzları (örneğin şap) biyolojik arıtım için sorun teşkil edebilir.
- Demir tuzları: fosfat giderimi için kullanılan demir tuzları; Demir(II) klorür, demir (III) klorür ve demir (II) sülfat şeklindedir.
- Kireç: kireç ile fosfat giderimi aslında bir su yumuşatma işlemidir. kullanılacak kireç miktarı suyun alkalinitesine bağlı değildir. Çok düşük seviyelerdeki giderim için kullanılır.

2.2.2.2 Biyolojik Yöntemler

Fosfat gideriminde kullanılan bir diğer yöntem olan biyolojik arıtma yönteminin prensipleri aşağıda belirtilen adımlardan oluşmaktadır.

- Bakteriler aşırı miktarda fosfatı bünyelerinde polifosfat olarak depolayabilmektedirler.
- Bakteriler anaerobik ortamda fosfor subtratlarını üretirler.
- Aerobik bölgede depolama oksidasyonu ile enerji üretilir ve hücrelerde polifosfat olarak depolanır.

2.3 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon; moleküllerin katı bir yüzeye tutunması olayıdır. Bir diğer ifade ile adsorbsiyon, akışkan bir madde içerisinde çözünmüş olan maddelerin katı bir maddenin yüzeyine tutunması olarak tanımlanabilir. Katı madde olarak adlandırılan madde absorbent veya adsorbandır. Katı madde üzerine tutunan madde ise adsorplanan madde veya adsorbat olarak adlandırılır ve bu tutunma işlemine de adsorpsiyon denir.

Adsorpsiyon işlemi bir çok fiziksel, kimyasal ve biyolojik temel işlemde önem taşımaktadır. Ayrıca adsorpsiyon bir proses olarak da atıksulardaki organik ve kimyasal kirleticilerin uygun bir katı yüzey üzerine tutularak ortamdan ayrılması işleminde de çokça kullanılmaktadır. Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak oluşan üç tür adsorpsiyon prosesi bilinmektedir [15], [18], [19]. Bu adsorbsiyon türleri takip eden bölümlerde ayrı ayrı açıklanmıştır. Fakat çoğu adsorpsiyon mekanizmasında bu 3 tür mekanizma birlikte görülür.

2.3.1 Adsorpsiyon Türleri

2.3.1.1 Fiziksel Adsorpsiyon

Katı yüzey ile adsorplanan madde molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri sonucu oluşan adsorpsiyon olayıdır. Burada zayıf van der Waals kuvvetleri etkindir ve işlem tersinirdir. Adsorpsiyon sonucu yoğuşma enerjisinden biraz fazla ısı açığa çıkar.

İşlemin gerçekleşmesi için dışardan enerji verilmesi gerekmez. Fiziksel adsorpsiyonda tutunma zayıf olduğu için taneciğin yüzeyden kopması kolay olur. Bu kopma esnasında bir diğer tanecik yüzeye tutunur. Fiziksel adsorpsiyonda zayıf bağlar oluşurken, kimyasal adsorpsiyonda güçlü kimyasal bağlar oluşur. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyonu ayıran en temel farklardan biri budur.

2.3.1.2 Kimyasal Adsorpsiyon

Adsorplanan madde ile katı yüzey arasındaki fonksiyonel grupların kimyasal etkileşimi ile oluşan adsorpsiyondur. Adsorpsiyon tersinmezdir ve tek tabakalıdır. Adsorpsiyon sırasında açığa çıkan ısı reaksiyon ısısından daha büyüktür. Kimyasal olarak adsorplanmış bir maddeyi yüzeyden koparmak çok büyük enerji gerektirir ve bu koparma işlemi esnasında adsorban yüzene zarar gelmesi muhtemeldir. Kimyasal adsorpsiyon gerçekleştiğinde adsorban ile madde arasında elektron alışverişi gerçekleşir ve böylece sıkı bir bağ oluşur.

2.3.1.3 İyonik Adsorpsiyon

Elektrostatik çekim kuvvetlerinin etkisi ile iyonlar yüzeydeki yüklü bölgelere tutunmaktadır. Burada adsorplayan ile adsorplananın iyonik güçleri önemlidir. İyonlar eş yüklü ise daha küçük olan tercihli olarak yüzeye tutulur.

2.3.2 Adsorpsiyon izotermi:

Sabit sıcaklıkta adsorbant tarafından adsorplanan madde miktarı ile denge basıncı veya konsantrasyon arasındaki bağıntıya adsorpsiyon izotermi adı verilir. Birçok araştırmacı, farklı izoterm denklemleri ortaya koymuşlardır. Bir adsorpsiyonun hangi izotermle daha iyi açıklandığının bulunması için deneysel olarak elde edilen veriler tüm izoterm denklemlerine uygulanıp grafiğe aktarılır. Verilerin doğrusal bir grafik oluşturduğu izoterm çeşidi o adsorpsiyon için en uygun olanıdır. Bununla birlikte aynı anda birden daha fazla izoterm de adsorpsiyon için uygun olabilmektedir [15], [18], [19].

2.3.2.1 Freundlich Adsorpsiyon İzotermi

Freundlich'e göre bir adsorbanın yüzeyi üzerinde bulunan adsorpsiyon alanları heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından teşkil edilmiştir. Freundlich izoterminin matematiksel ifadesi Eşitlik (2.7) de verilmiştir.

$$\log qe = \log KF + n \log Ce \tag{2.7}$$

- Ce -- Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan madde konsantrasyonu (mg/L)
- qe -- Birim adsorban üzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- KF -- Adsorpsiyonun bir işaretidir. Adsorbant ile adsorban arasındaki etkileşimi gösterir [(mg/g) (L/mg)1/n]. KF'nin yüksek değerde olması adsorpsiyondaki tutunmanın yüksek olduğunu gösterir.
- n -- Adsorpsiyonun yoğunluğunun ifade eder. n değeri, heterojenite faktörüdür ve 0-1 aralığında değerler alır. Yüzey bölgesi ne kadar heterojen ise, n değeri o kadar sıfıra yakın olur. Ayrıca 1/n değerlerinin 1-10 arasında olması iyi bir adsorpsiyon olduğunu bir gösterir.

Burada log qe'nin log Ce'ye karsı değişiminin grafiğe dönüştürülmesiyle KF ve n sabitleri bulunur. Bulunan bu değerler de Freundlich izoterm sabitleri olarak adsorpsiyonun verimini anlamamızı sağlar [15], [19].

2.3.2.2 Langmuir Adsorpsiyon İzotermi

Langmuir adsorpsiyonu; Tek tabakalı fiziksel ve çözeltiden adsorpsiyon durumlarında kullanılır. Langmuir adsorpsiyon izotermi bazı kabullerden yola çıkmaktadır. Bunlar şu şekilde sıralanabilir:

- Yüzey sınırlı sayıda yerleşkeler içerir.
- Yüzeyde tek tabakalı adsorpsiyon vardır.
- Yüzeyde adsorbat- adsorbat etkilesimi yoktur.

Langmuir izoterminde adsorpsiyon, adsorbant baslangıç konsantrasyonu ile birlikte lineer olarak artar. Maksimum doyma noktasında, yüzey tek tabaka ile kaplanmakta ve yuzeye adsorbe olmus adsorbat miktarı sabit kalmaktadır. Ayrıca, bu izotermde adsorpsiyon enerjisi uniformdur. Adsorpsiyon hızı adsorbat konsantrasyonu ve yüzey üzerinde bulunan aktif yerler ile doğru orantılıdır.

Langmuir izoterminin matematiksel ifadesi aşağıdaki Eşitlik (2.8) de verilmektedir.

$$Ce/qe= (1/Q_0\, b + Ce/Q_0) \qquad (2.8)$$

Bu ifadede Q_0 ve b Langmuir izoterm sabitleridir. Q_0 (mg/g, mol/mg): adsorbentin maksimum adsorplama kapasitesi ve b ise adsorbentin yuzeyinde bulunan aktif alanların birbirlerine yakınlıkları ile ilgili, sıcaklık ve adsorpsiyon entalpisine bağlı bir sabittir. L/mg veya L/mol olarak ifade edilir. Adsorpsiyon kuvveti arttıkca b sabiti de artar. Langmuir denkleminde yer alan Ce/qe değerlerine karşılık Ce değerleri grafiğe geçirildiğinde, doğrunun eğimi ve kesim noktası sırasıyla Q_0 ve b sabitlerinin değerini verir.

Langmuir izoterminin önemli özellikleri boyutsuz sabit ayırma faktörü (R_L) Eşitlik (2.9) ile açıklanabilir.

$$R_L= (1 / 1 + b\, C_0) \qquad (2.9)$$

Bu eşitlikte adsorpsiyonun uygunluğunu bulmak icin R_L sabiti hesaplanır ve bu sabitin 0 ile 1 arasında değerler alması halinde adsorpsiyon uygundur. Fakat $R_L > 1$ durumunda ise adsorpsiyon uygun değildir. Diğer taraftan $R_L = 0$ olması halinde adsorpsiyon tersinmez ve $R_L = 1$ olması durumunda lineerdir [15], [19].

2.3.2.3 Dubinin-Radushkevich (D-R) Adsorpsiyon izotermi

D-R adsorpsiyon izotermleri, adsorpsiyon enerjisini hesaplamak için kullanılır. Bu izotermlerin eğiminden, adsorpsiyon enerjisi bulunur. Ayrıca bulunan bu enerji

değerleri, adsorpsiyonun mekanizması hakkında bilgi verir. D-R adsorpsiyon izotermi,1 mol iyonun, çözeltiden adsorbant tarafından adsorplanması sırasında açığa çıkan enerji olarak tanımlanır. Freundlich adsorpsiyon izotermine bir alternatiftir. Eşitlik (2.10) ve (2.11)' de Freundlich izotermine ait matematiksel ifadeleri verilmiştir.

$$\ln q_e = \ln X_m - K\,\varepsilon^2 \tag{2.10}$$

$$\varepsilon = RT \ln\left(1 + 1/C_e\right)$$

$$E = \left[1 / (2K)^{1/2}\right] \tag{2.11}$$

- qe – birim adsorban uzerine adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- Xm—1g adsorban tarafından adsorplanan madde miktarı (mg/g)
- R – gaz sabiti (j/molK)
- T – mutlak sıcaklık (K)
- K – adsorpsiyon enerji sabiti (mol^2/kj^2)
- ε – adsorbsiyon enerjisi (kj/mg)

InX ile ε^2 arasında grafik çizildiğinde elde edilen doğruların eğiminden ve kesim noktasından, adsorban kapasitesi Xm ve adsorpsiyon enerjisi sabiti K elde edilir.

Ortalama adsorpsiyon enerjisi, tek bir mol iyonun çözeltide katının yüzeyine geçişi sırasındaki serbest enerji değişmesidir. E'nin büyüklüğü, oluşan adsorpsiyonun çeşidi konusunda aydınlatıcı bilgi verir [15], [19].

2.3.2.4 Brunauer-Emmett-Teller (BET) adsorpsiyon izotermi

Bu adsorpsiyon yönteminde molekküller adsorbentin yüzeyinde birden çok tabaka oluşturur. BET denklemi Langmuir yöntemine benzer şekilde adsorbentin yüzeyini uniform olarak kabul eder. Bir bölgedeki adsorpsiyon kendisine yakın diğer adsorpsiyon bölgesini etkilemez. Bunun yanı sıra adsorpsiyon enerjisi birinci tabakayı oluşturur. Ama adsorbatın yoğunlaşma enerjisi birinci tabakanın yanı sıra yeni tabaka

oluşumunu sağlar. Bet adsorpsiyon izoterm denklemi Eşitlik (2.12) ile şu şekilde ifade edilir:

$$\frac{X}{m} = \frac{\mathrm{ACx}m}{(\mathrm{Cs}-\mathrm{C})[1+(A-1)C/\mathrm{Cs}]} \tag{2.12}$$

- x = Adsorbe olan madde miktarı (mg veya gr)
- m = Adsorbanin ağırlığı (mg veya gr)
- A = Çözelti ve adsorban yüzeyi arasındaki enerji etkileşimini ifade eden sabit
- C = Denge halindeki çözeltide adsorban konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)
- xm = Birinci tabakayı tamamen teşkil için adsorbe olan çözelti miktarı (mg/gr veya mol/gr)
- Cs = Çözeltideki adsorbanın doygunluk konsantrasyonu (mg/L veya mol/L)

BET izotermi Langmuir izotermi ve Freundlich izotermi atıksuların adsorpsiyon sonuçları için kullanılmaktadır. BET ve Langmuir izoterm denklemleri seyreltik ve karışık çözeltilerde pek uygulanamazlar. Hangi izotermin uygun olacağını belirlemek için Lineer doğru veren denklem tercih edilir [15], [19].

2.3.3 Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiğinin oluşturulması ile etkin adsorban – adsorbant temas süresi yani alıkoyma süresi bulunur. Kinetik, adsorpsiyon işleminin hızına etki eden adsorpsiyon basamaklarının anlaşılması için önemli bir adımdır. Bir çözeltide bulunan maddenin adsorban tarafından adsorplanması işleminde 4 ana basamak vardır.

- Gaz ya da sıvı fazda bulunan madde, adsorbanı kaplayan bir film tabakası sınırına doğru difuze olur. Bu adsorpsiyon sırasında çoğunlukla ihmal edilir.
- Film tabakasına gelen madde buradaki durgun kısımdan geçerek adsorbanın gözeneklerine doğru ilerler.
- Sonra adsorbanın gözenek boşluklarında hareket ederek adsorpsiyonun meydana geleceği yüzeye doğru ilerler.
- Son olarak adsorbatın adsorbanın gözenek yüzeyine tutunması meydana gelir.

3. MATERYAL METOT

Deneysel çalışmalarda öncelikle en yüksek verimi sağlayan adsorbant türü belirlenmiştir. Ardından, adsorpsiyona etki eden parametrelerden adsorbant miktarı, adsorpsiyon süresi, pH ve sıcaklık etkileri incelenerek en iyi verimin sağlandığı değerler belirlenmiştir.

3.1 Deney Çözeltilerinin Hazırlanması

3.1.1 Fosfat Çözeltisi

Adsorbsiyon çalışmaları ve kalibrasyon işlemlerinde kullanılan fosfat çözeltisinin hazırlanması için KH_2PO_4 (potasyum dihidrojen fosfat) bileşiği kullanıldı. 100 ppm'lik 1 litre çözelti hazırlamak için 0.7081 gr KH_2PO_4 hassas terazide tartılarak 1 litrelik balonjojeye alındı. Üzerine saf su ilave edilerek çözünmesi sağlandı. Çözünme gerçekleşince saf su ile 1 litreye tamamlandı.

3.1.2 Vanadat - Molibdat Reaktif Çözeltisi

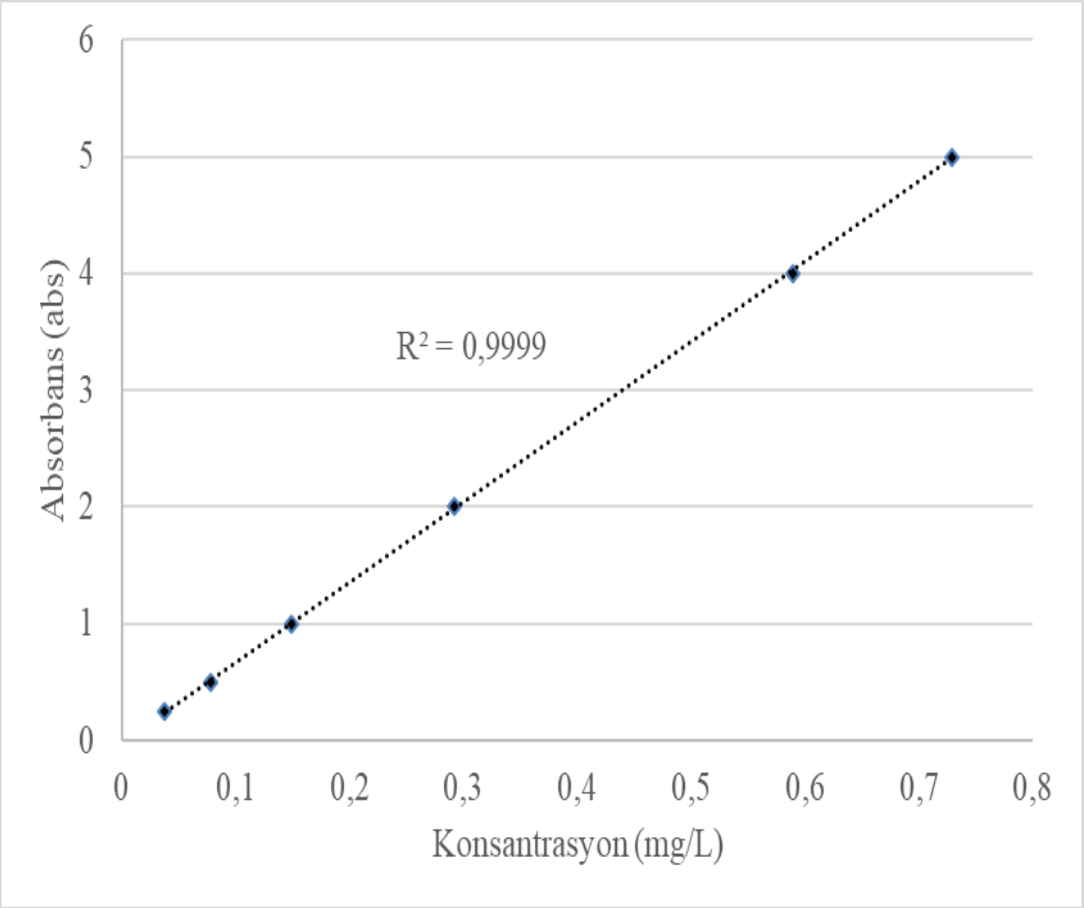
Fosfat analizleri spektrofotometre cihazında yapıldı. Analiz yapılmadan önce adsorpsiyon çözeltilerinin içerisine vanadat - molibdat reaktif çözeltisi eklendi. Reaktif çözeltisinin hazırlanması aşağıda belirtilen 2 aşamadan oluşmaktadır. Deney çözeltisini hazırlamak için birinci ve ikinci aşamada hazırlanan iki ayrı çözelti birbirine karıştırılarak reaktif çözeltisi hazırlandı. Hazırlanan reaktif çözelti analizden önce spektosfotometrede ölçüm yapmak için her örneğe eklendi.

- 25 gram Amonyum Molibdat ($(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$) 300 mL saf su içerisinde çözdürülür.
- 1.25 gr Amonyum meta Vanadat (NH_4VO_3) 300 mL saf su ile çözülerek üzerine 330 mL derişik HCl eklenir.

İki aşamada hazırlanan çözeltiler balon jojede karıştırılarak üzerine saf su eklenir ve 1 litreye tamamlanır.

3.1.3 Standart Fosfat Çözeltileri

Spektrofotometrenin kalibrasyonunun yapılabilmesi için 0.25 ppm, 0.5 ppm, 1 ppm, 2 ppm,4 ppm, 5 ppm fosfat çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltileri hazırlamak için Bölüm 3.1.1'de anlatılan 100 ppm'lik fosfat çözeltisinden sırasıyla 0.125 mL – 0.25 mL – 0.5 mL - 1 mL - 2 mL – 2.5 mL alınarak 50 mL'lik balon jojelere konuldu. Üzerlerine Bölüm 3.1.2'de açıklanan reaktif çözeltiden 10 mL eklendi ve saf su ile 50 mL'ye tamamlandı. Hazırlanan standart fosfat çözeltileri ile spekrofotometrede ölçüm yapılarak kalibrasyon eğrisi çizildi. Şekil 3.1'de kalibrasyon eğrisi gösterilmiştir.

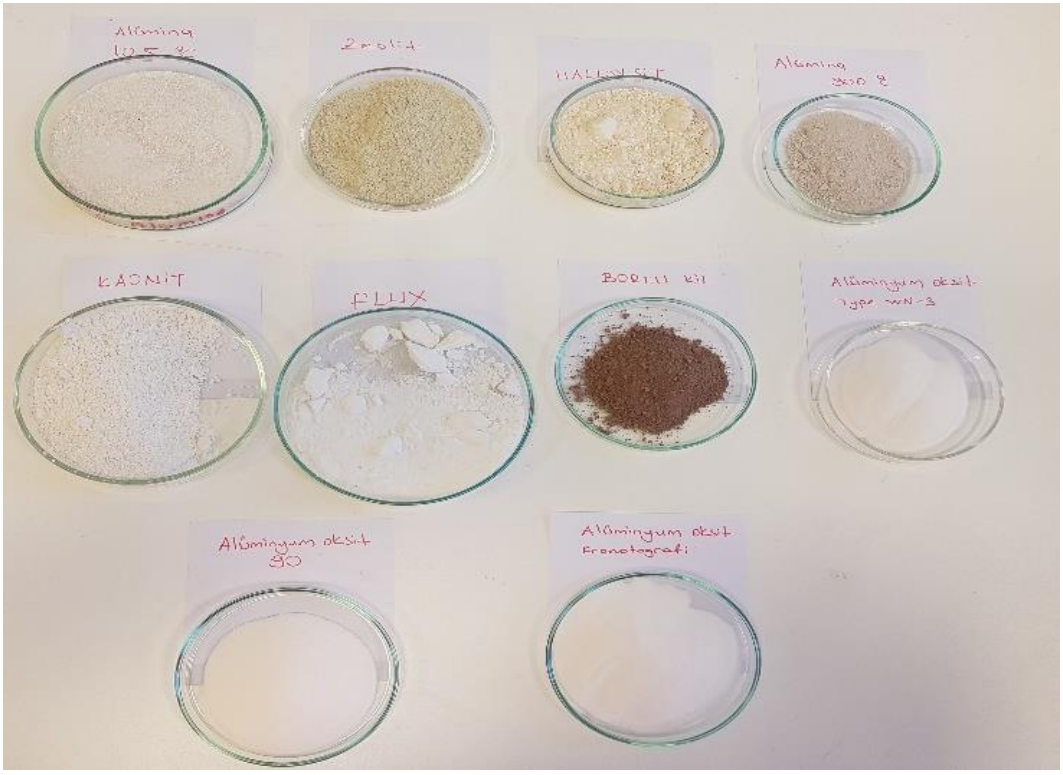


Şekil 3.1: Spektrofotometre Kalibrasyon Eğrisi.

3.2 Adsorbantın Belirlenmesi

Fosfat giderim çalışmalarına başlamadan önce, kullanılacak adsorbantın belirlenmesi için farklı adsorbantlar ile adsorpsiyon çalışmaları yapıldı. Bu çalışmalar için farklı yapı ve özellikteki Alümina 105, Zeolit, Halloysit, Alümina 900, Kaonit, Flux, Borlu Kil, Alüminyum Oksit Type WN-3, Alüminyum Oksit 90, Alüminyum Oksit Kromotografik adsorbant örnekleri alındı. Seçilen adsorbantların her birinden 0.1 gr'lık ve 0.25 gr'lık ikişer numune tartıldı. Üzerlerine 25 mL, 100 ppm fosfat çözeltisi eklendi ve 24 saat boyunca çalkalama işlemi yapıldı.

Çalkalama işleminden sonra örnekler süzgeç kağıdından süzüldü. Süzülen örneklerden 1 mL alınıp üzerlerine 2 mL reaktif çözelti eklendi ve saf su ile 10 mL ye tamamlandı. Spektrofotometrede 400 nm dalga boyunda ölçüm yapıldı. Spektrofotometreden çıkan absorbans değerleri kullanılarak ct ve qt hesaplandı. Sonuçlar karşılaştırılarak en iyi verimin Alümina 105 ile sağlandığı tespit edildi. Şekil 3.2 'de kullanılan adsorbantlar gösterilmiştir. Bu aşamadan sonra adsorpsiyon analizleri Alümina 105 adsorbantı ile gerçekleştirildi.



Şekil 3.2: Kullanılan Adsorbantlar.

3.3 Adsorbantın Şartlandırılması

Fosfat giderimini en iyi sağlanyan adsorbantın alümina olduğu tespit edildikten sonra fiziko-kimyasal şartlandırma işlemi yapıldı. Bu amaçla 100 er gram alümina örneği etüvde 3 farklı sıcaklıkta (105, 400, 600 ^{0}C) ısıtılarak şartlandırıldı. Şekil 3.3'de şartlandırılan adsorbantlar gösterilmiştir.

Şekil 3.3: Şartlandırılmış Adsorbantlar.

3.4 Adsorpsiyon Analizleri

3.4.1 Adsorbant Miktarının Belirlenmesi

Adsorpsiyon analiz işlemlerinde, adsorbant olarak alümina belirlenmesinden sonra, optimum verim alınan adsorbant miktarının belirlenmesi için farklı miktarlarda alümina adsorbant örnekleri ile deneysel çalışmalar yapıldı. Bu sebeple fizikokimyasal olarak 105, 400 ve 600 ^{0}C'de şartlandırılmış alümina örneklerinin her birinden ayrı

ayrı 0.01 gr – 0.05 gr – 0.1 gr – 0.25 gr – 0.5 gr – 0.75 gr -1 gr tartıldı. Tartımı yapılan örneklerin her birinin üzerine 25 mL fosfat çözeltisi eklendi ve örnekler 24 saat boyunca çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra örnekler süzgeç kâğıdı ile süzüldü. Süzme işlemi yapılan örneklerin 0.01 gr – 0.05 gr – 0.1 gr'lık olanlarından 1 mL alınıp üzerine 2 mL reaktif eklendi ve saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Geriye kalan 0.25 gr – 0.5 gr – 0.75 gr - 1 gr'lık örneklerden 5 mL alınıp üzerine 2 mL reaktif eklendi ve saf su ile 10 mL'ye tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometrede 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.2 Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

Optimum adsorbant miktarının belirlenmesinin ardından, belirli miktarda adsorbant ile süre etkisinin belirlenmesi için çalışmalar yapıldı. Bunun için fizikokimyasal olarak şartlandırılmış 105, 400, 600 ^{0}C'lik alümina örneklerinin her birinden 0.2 gr tartıldı. Üzerlerine 25 mL fosfat çözeltisi eklenen 8 adet numune örneği 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 dakika olacak şekilde çalkalama makinesinde çalkalandı. Çalkalama işleminden sonra numuneler süzüldü. Süzüntüden 5 mL alınıp üzerine 2 mL reaktif eklendi ve saf su ile 10 mL' ye tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.3 Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi

Adsorpsiyon mekanizmasının en etkin verimde olduğu pH aralığını belirlemek için analizler yapıldı. Bu amaçla fizikokimyasal olarak 105, 400, 600 ^{0}C'a şartlandırılmış alümina örneklerinin her birinden 0.2 şer gram tartıldı. Üzerlerine 25 mL, pH'ları 3 – 3.5 – 4 – 4.5 – 5 – 5.5 – 6 – 6.5 – 7 – 7.5 – 8 olarak ayarlanmış, fosfat çözeltileri eklendi. Çalkalama makinesinde 100 dakika süre ile çalkalama yapıldı. Sonrasında süzme işlemi yapıldı. Süzüntülerden 1 mL alınıp üzerine 3 mL reaktif çözeltisi eklendi ve saf su ile 20 mL'ye tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.4 Seçilen Adsorbant için pH ve Süre Etkisi

Adsorpsiyon çalışmalarına bu aşamaya kadar en etkin verimin elde edildiği alümina 600 ^{0}C ile devam edildi. Alümina 600 ^{0}C'tan 0.2 gr olacak şekilde 4 örnek tartıldı. Örneklerin üzerine 25 mL, pH'sı 4, 5, 6, 7 ye ayarlanmış fosfat çözeltisi eklendi. İlk ölçüm için hemen numune alınıp spektofotometrede ölçüldü. Ardından, 2.5 – 5 – 10 – 20 – 40 – 60 – 80 – 100 dakika süre ile çalkalanıp süzülen numunelerden 1 mL alınıp üzerine 3 mL reaktif çözeltisi eklendi ve 20 mL ye tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.5 Seçilen Adsorbant için Konsantrasyon ve Süre Etkisi

En yüksek verimin elde edildiği 600 ^{0}C'da şartlandırılan alümina ve yine en yüksek verimin elde edildiği pH 5'e ayarlanmış fosfat çözeltisi ile çalışılmaya devam edildi. Alümina örneğinden 0.2 gram tartılarak üzerine 25 mL, 50 ppm ve 75 ppm'lik fosfat çözeltileri eklendi. İlk ölçüm hemen alındı ve spektrofotometrede analiz edildi. Ardından 2.5-5-10-20-40-60-80-100 dakika olacak şekilde çalkalama işlemi yapıldı. Sırayla örnekler süzülerek 1 mL alınıp üzerine 3 mL reaktif çözeltisi eklendi ve 20 mL ye tamamlanan tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.6 Seçilen Adsorbant İçin Konsantrasyon ve Sıcaklık Etkisi

Fizikokimyasal olarak şartlanmış alümina 600 ^{0}C adsorbantı ile sabit pH 5 değerinde çalışılmaya devam edildi. Alümina 600 ^{0}C örneğinden 0.2 gr tartıldı üzerine 25 mL, konsantrasyonları 10-20-50-75-100-150-200 ppm olan fosfat çözeltileri eklendi. 6 saat boyunca 20-40-60 ^{0}C sıcaklıklarda ayrı ayrı çalkalama işlemi yapıldı. Çalkalama işleminden sonra örnekler süzüldü ve 1 mL örnek alınıp üzerine 3 mL reaktif çözeltisi eklendi ve 20 mL tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.7 Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su Üzerine Miktar ve Süre Etkisi

Tez çalışmasının bu aşamasında, bir evsel atık su arıtma tesisinden alınan arıtma işlemine tabi tutulmamış ham su örnekleri ile adsorpsiyon analizleri yapıldı. Atık su örneğinden 25 mL alınarak üzerine 0.05 – 0.1 – 0.2 gr Alümina 600 ^{0}C adsorbantı eklendi ve 30 – 60 – 120 dakika olacak şekilde çalkalama işlemi yapıldı. Çalkalama işleminden sonra örnekler süzüldü ve 1 mL örnek alınıp üzerine 3 mL reaktif eklendi ve saf su ile 20 mL tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.4.8 Atık Su Tesisinden Alınan Ham Su Örneği Üzerine pH ve Süre Etkisi

Atık su arıtma tesisinden alınan arıtılmamış ham su örneği ile çalışılmaya devam edildi. pH 5 ve pH 7.5 olacak şekilde ayarlanmış atık su numunesinden 25 mL örnek alınıp üzerine 0.2 gr Alümina 600 ^{0}C eklendi ve 10 - 30 – 60 – 120 dakika süresince çalkalama işlemi yapıldı. Çalkalama işleminden sonra örnekler süzüldü ve 1 mL örnek alınıp üzerine 3 mL reaktif eklendi ve saf su ile 20 mL tamamlandı. Tüm örnekler spektrofotometre de 400 nm dalga boyunda analiz edildi. Elde edilen absorbans değerlerinden ct ve qt hesaplandı.

3.5 Hesaplamalar

Spektrofotometre de yapılan ölçüm sonuçlarından elde edilen absorbans değerleri kullanılarak Eşitlik (3.1)'de verilen ifadeye göre konsantrasyon verileri hesaplanmıştır. Yapılan hesaplamalar yardımı ile deneylere ait verim grafikleri hazırlanmıştır.

$$y = a + bx \tag{3.1}$$

Eşitlik (3.1) formülünden elde edilen Eşitlik (3.2) ve eşitlik (3.3) ile herhangi bir andaki fosfat konsantrasyonu hesaplandı. Eşitlik (3.4) de herhangi bir andaki fosfat konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplanan fosfat miktarı hesaplandı.

$$Abs = 0{,}0031 + 0{,}1455Ct \tag{3.2}$$

$$C_t = (Abs - 0{,}0031) / 0{,}14553 \tag{3.3}$$

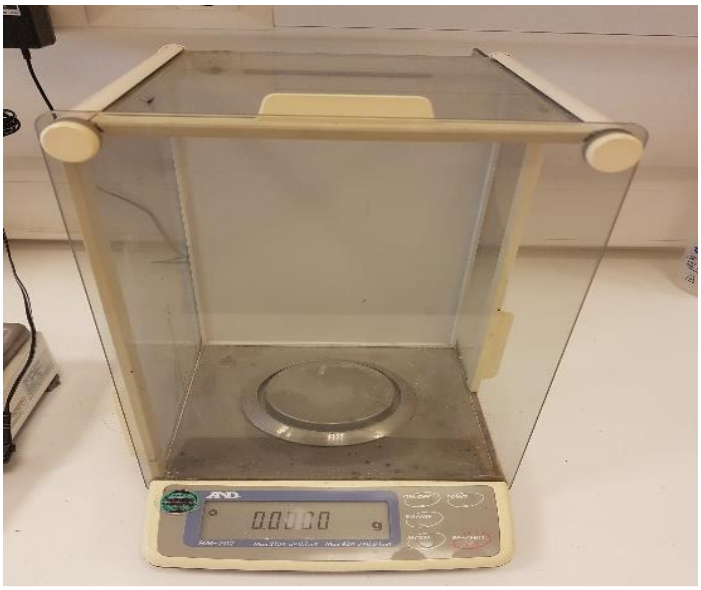
$$q_t = (C_0 - C_t). V/ ms \tag{3.4}$$

Bu eşitliklerde kullanılan birimler aşağıda gösterilmiştir.

- $C_{0;}$ Fosfat çözeltisinin ilk konsantrasyonu (mg/L),
- $C_{t;;}$ Fosfat çözeltisinin herhangi bir zamandaki (t) konsantrasyonu (mg/L),
- $q_{t;}$ Adsorbantın birim miktarına bağlı olarak adsorpladığı fosfat miktarı (mg/gr),
- V; Çözelti hacmi (L),
- ms; Kullanılan adsorbant miktarı (gr),
- Abs: Spektrofotometrede ölçülen absorbans değeri,

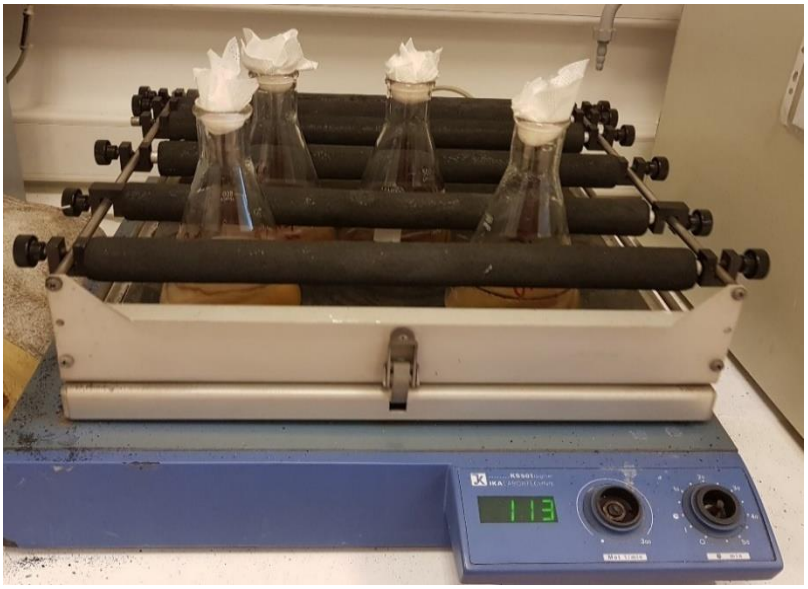
3.6 Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalar sırasında adsorbant miktarlarını ve çözeltilerde kullanılan kimyasalların tartımında AND marka HM-202 model 0.01 mg hassasiyette hassas terazi kullanılmıştır. Kullanılan hassas terazi Şekil 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3.4: Hassas Terazi.

Deney çalışmalarında hazırlanan örneklerin belirli süre ile çalkalanması işleminde IKALABORTECHNİK marka KS501 model çalkalayıcı kullanılmıştır. Cihaz Şekil 3.5'te gösterilmiştir.



Şekil 3.5: Çalkalayıcı.

Adsorbant olarak alüminayı fizikokimyasal olarak şartlandırmak için Nüve Marka FN 500 model etüv kullanılmıştır. Kullanılan etüv Şekil 3.6'da gösterilmiştir.

Şekil 3.6: Etüv.

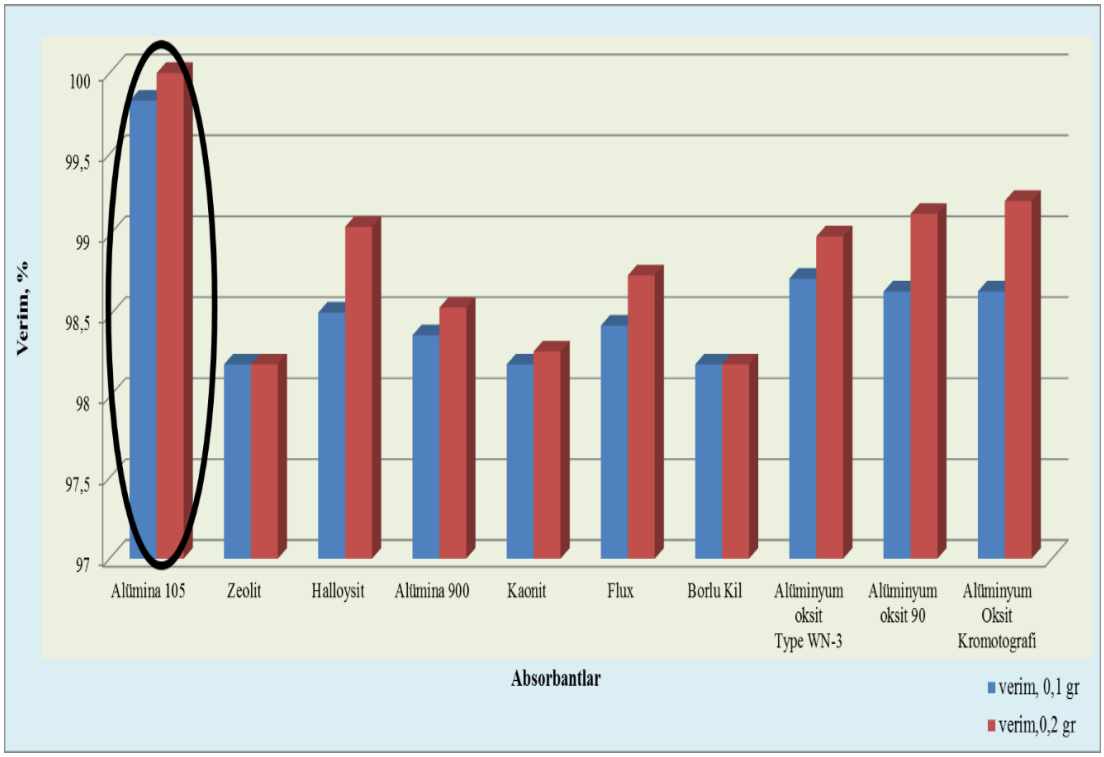
Fosfat tayininde Hach Lange marka DR 2800 model tek küvetli spektrofotometre kullanılmıştır. Kullanılan spektrofotometre Şekil 3.7'de gösterilmiştir.

Şekil 3.7: Spektrofotometre.

4. SONUÇLAR

4.1 Adsorbant Seçimi

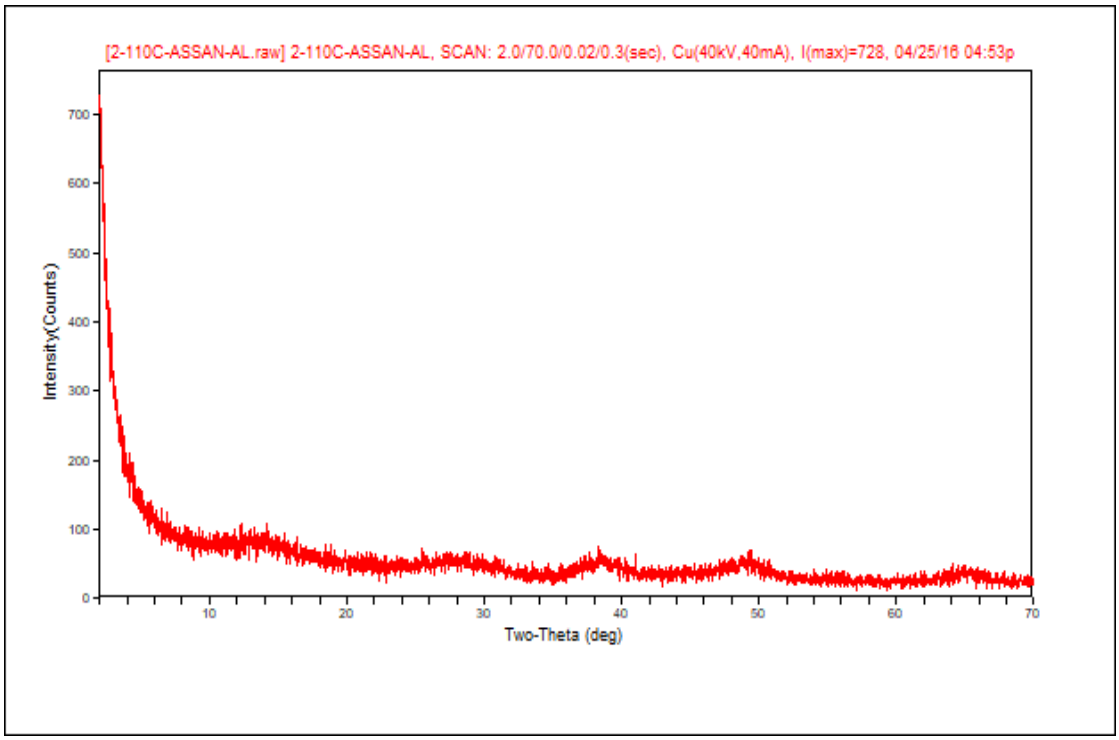
Adsorbant belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler sorucu elde edilen verimler grafikle Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Grafik incelendiğinde en yüksek verimin Alümina 105 te % 100'e yakın olduğu görülecektir. Alüminanın dışında; alüminyum oksit kromotografi, alüminyum oksit 90, alüminyum oksit Type WN-3, halloysit türlerinin de verimi oldukça yüksek olup yaklaşık % 99' dur. Diğer adsorbantlar olan flux, alümina 900, kaonit, borlu kil ve zeolit türlerinde verim % 98 oranla nispeten daha az olmuştur. Adsorbant belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler neticesinde fosfat adsorpsiyonu için alüminyum içerikli adsorrbantlar ile daha yüksek verim elde edildiği tespit edilmiştir. Her ne kadar diğer adsorbant çeşitleri için verim % 95'in üzerinde olsa da, tez çalışması için en yüksek verimin alındığı alümina 105 ile adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır.



Şekil 4.1: Adsorbantların Verim Grafiği.

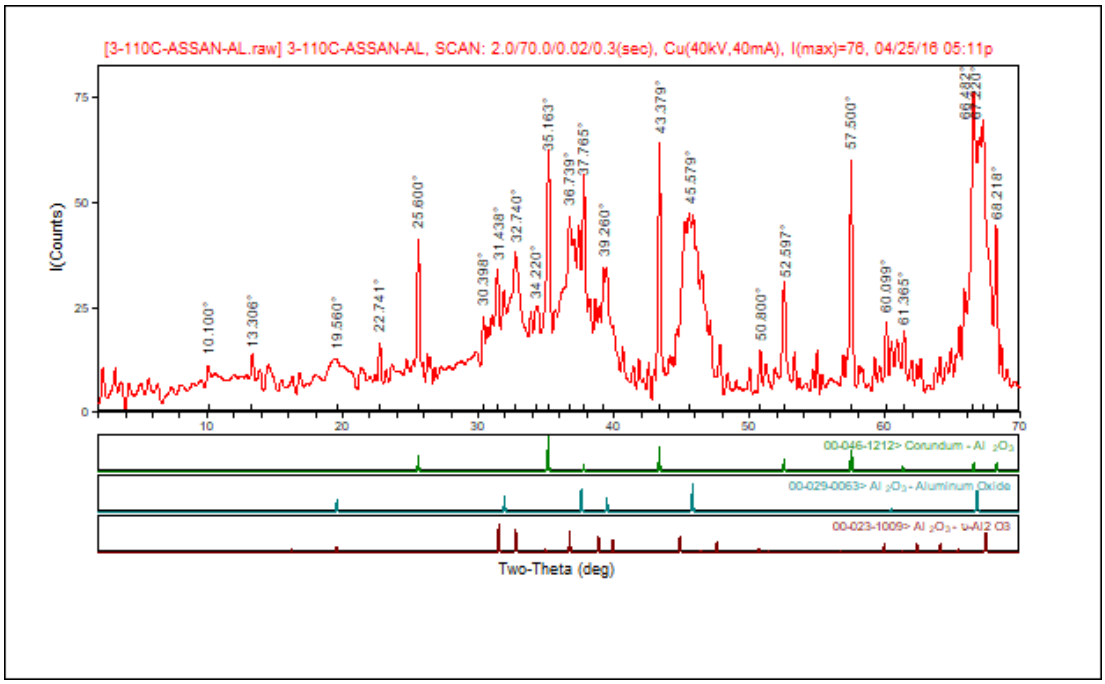
4.2 Adsorbantın Şartlandırılması

Adsorbant olarak alüminyum sektörüne ait arıtma çamurlarından faydalanıldı. Adsorbant örneklerinin içeriğini ve kristalize yapısını incelemek amacıyla XRD analizi yapıldı. Şekil 4.2. de amorf yapıdaki XRD diyagramı gösterilmiştir. Bu inceleme neticesinde arıtma çamurunun XRD diyagramında herhangi bir pik oluşturmadığı ve amorf yapıda olduğu tespit edildi.



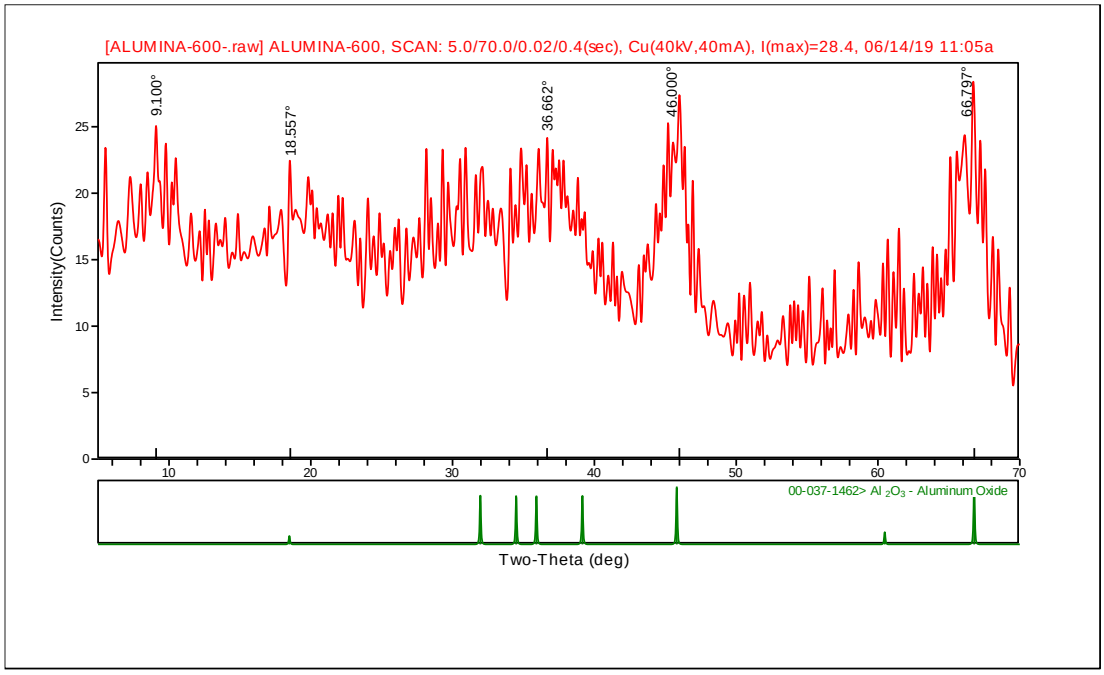
Şekil 4.2: Amorf yapıdaki XRD diyagramı.

Amorf yapıdaki bu arıtma çamuru nem içeriğini uzaklaştırmak amacıyla 110 ^{0}C kadar ısıtıldı. Isıtılan alümina örneği için yeni bir XRD analiz incelemesi neticesinde elde edilen diyagram Şekil 4.3 de gösterilmiştir. Bu diyagram incelendiğinde alümina örneğinde öncelikle oksitlenmenin başladığı ve Al_2O_3'ün 3 formu olan korund, alüminyum oksit ve α-alüminyum oksit formları tespit edildi.



Şekil 4.3: 110 ^{0}C Isıtılan Al_2O_3.

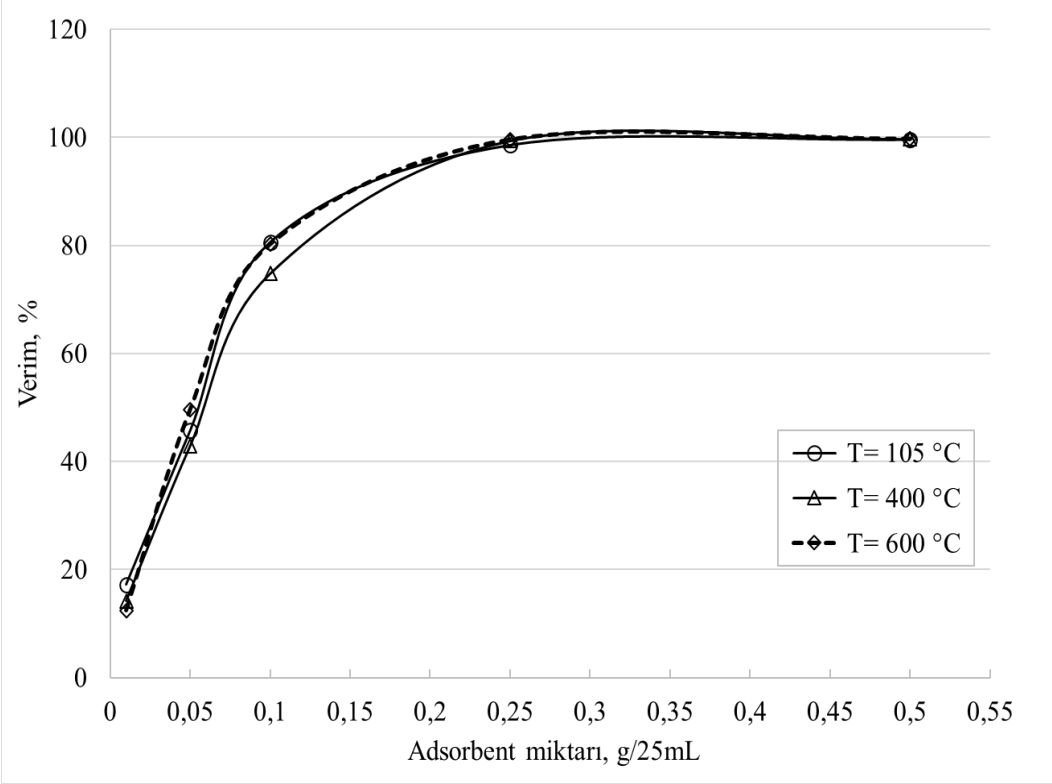
Deneysel çalışmalarda kullanılan 600 ^{0}C kadar ısıtılan alümina örneği için XRD analizi yapıldığında örneğin % 90 oranında alüminyum oksit (Al_2O_3) minerolojik yapısına dönüştüğü görülmüştür. Şekil 4.4'te Alümina 600 ^{0}C için XRD diyagramı gösterilmiştir.



Şekil 4.4: Alümina 600 ^{0}C için XRD Diyagramı.

4.3 Adsorbant miktarının belirlenmesi

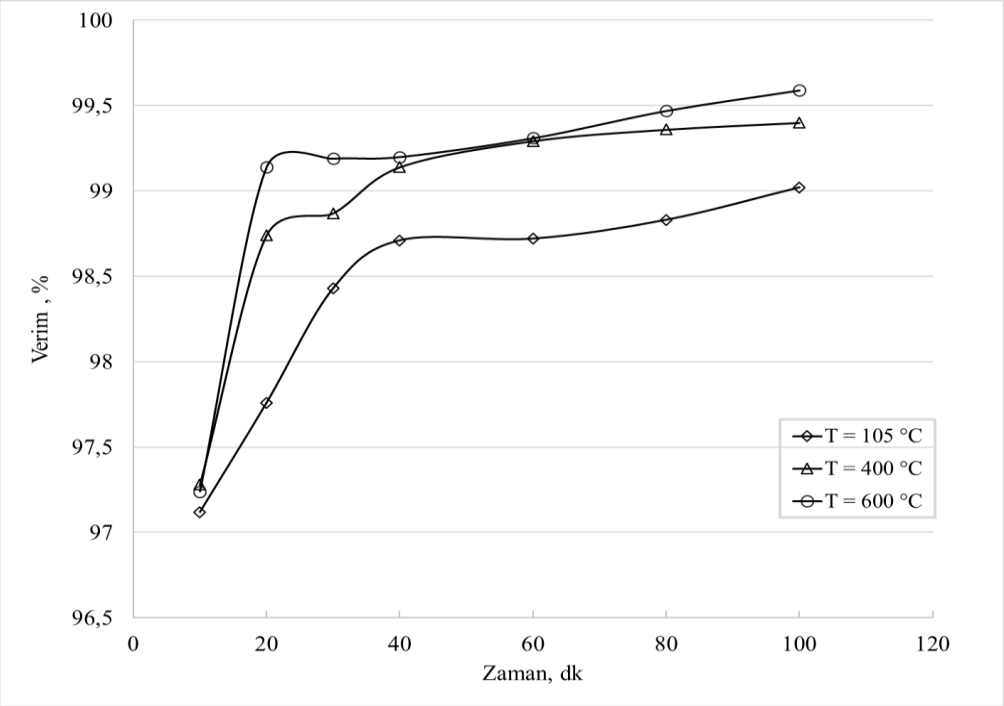
Adsorpsiyon çalışmalarında en iyi verim alınabilecek adsorbant miktarını belirlemek amacıyla, 0.01 – 0.05 – 0.1 – 0.25 – 0.5 - 1 gr adsorbant kullanılarak deneyler yapılmıştır. Fizikokimyasal olarak 105, 400, 600 ^{0}C'a şartlandırılmış her 3 adsorbant örneği için adsorpsiyon veriminin paralel bir şekilde arttığı görülmektedir. Adsorpsiyon verimlerine bakıldığında 0.01 gr adsorbant miktarı için verimin % 12 seviyesinde olduğu, 0.05 gr'da ise % 49 seviyelerine geldiği görülmüştür. Diğer verimlere bakıldığında 0.1 – 0.25 – 0.5 – 0.75 - 1 gr miktarlarına karşılık sırasıyla her 3 adsorbant için verimin % 80.2 - % 99.54 - % 99.68 - % 99.76 - % 99.56 olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon süresi boyunca verimin 0.25 grama kadar hızlı bir artış gösterdiği, 0.25 gramda % 99 düzeyine geldiği ve bu düzeyden itibaren sabitlenmeye başladığı görülmektedir. Bu sebeple bu aşamadan sonra deneyler verimin optimum miktar olan 0.2 gr adsorbant kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.5' te adsorbant miktarı ile verim değişimi grafiği gösterilmektedir.



Şekil 4.5: Adsorbant Miktarının Belirlenmesi.

4.4 Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi

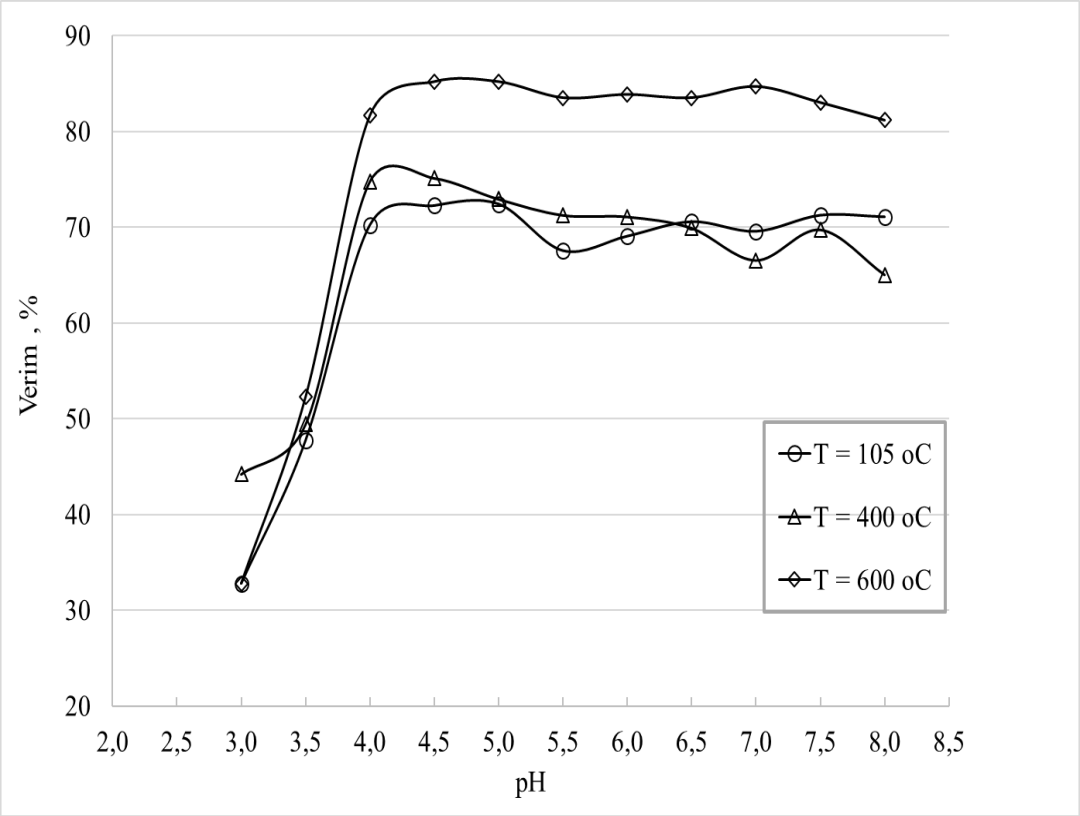
Adsorpsiyonun süreye bağlı değişimini incelemek amacıyla sabit miktarda adsorbant için farklı sürelerde çalışmalara devam edilmiştir. Bu amaçla fizikokimyasal olarak 105, 400, 600 ^{0}C'a şartlandırılmış alümina örneklerinden daha önce etkin bir verim elde edilen 0.2 gr numune alınmıştır. Değişen sürelerde (5-10-20-30-40-60-80-100 dakika) işleme tabi tutulan örneklerin analiz sonuçları incelendiğinde her 3 adsorbant türü için hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 4.6). Alümina 105 ^{0}C için adsorpsiyon verimlerine bakıldığında verilen zamanlara bağlı olarak sırasıyla % 96.88 – 97.12 – 97.76 – 98.43 – 98.71 – 98.72 – 98.73 – 99.02 olduğu görülmektedir. Alümina 400 ^{0}C için verimler yine sırasıyla % 97 – 97.28 – 98.74 – 98.87 – 99.14 – 99.29 – 99.36 – 99.40 şeklindedir. Alümina 600 ^{0}C için verim % 97.41 – 97.24 – 99.14 – 99.19 – 99.20 – 99.31 – 99.47 – 99.59 şeklindedir. Sonuçlardan da anlaşılabileceği üzere 600 ^{0}C'de şartlandırılan alümina diğerlerine göre nispeten fazla bir verim göstermiştir. Süreye bağlı yapılan bu deney sonucunda 40. dakikadan itibaren adsorpsiyon verimlerinin sabitlenmeye başladığı görülmüştür. Şekil 4.6 da adsorpsiyon süresinin grafiği gösterilmiştir.



Şekil 4.6: Adsorpsiyon Süresinin Belirlenmesi.

4.5 Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi

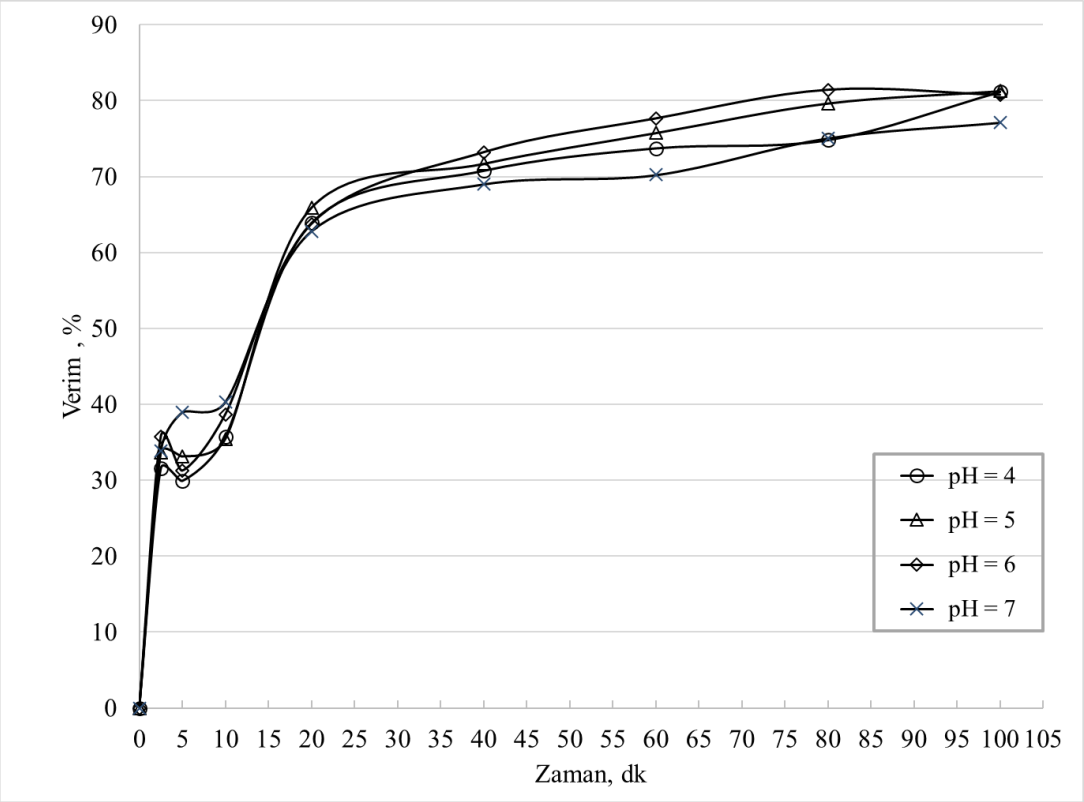
Adsorpsiyonun optimum pH aralığını belirlemek için, farklı pH değerlerinde fosfat çözeltisi ve 0.2 gr adsorbant örnekleri ile çalışmalar yapıldı. Fizikokimyasal olarak 105, 400, 600 ^{0}C'de şartlandırılmış alümina örnekleri, en etkin verim sağlanan 100 dakikalık süre ile adsorbsiyon yapıldı. Şekil 4.7'de elde edilen verimler farklı pH değerleri için grafikte gösterilmiştir. Grafikte her 3 adsorbant türü için pH 4'e kadar hızlı bir artış gözlenmektedir. pH 4'te Alümina 600 ^{0}C'ta en yüksek verimin % 81.68 olduğu görülmüştür. Alümina 400 ^{0}C'ta % 74.79 ve alümina 105 ^{0}C'ta % 70.25'lik bir verim olduğu görülmüştür. pH 5 için grafiğe bakıldığında verimlerin çok fazla değişmediği ve alümina 600, 400, 105 ^{0}C için sırasıyla % 85.21 – 75.13 – 72.27 olduğu görülmektedir. Grafikten de anlaşılacağı üzere her 3 adsorbant için paralel bir şekilde ilerleyen bir verim söz konusudur. Alümina 600 ^{0}C diğer deneysel aşamalarda olduğu gibi diğerlerine oranla bir miktar daha fazla verim göstermiştir.



Şekil 4.7: Adsorpsiyon pH Aralığının Belirlenmesi.

4.6 Alümina 600 ^{0}C için pH ve Süre Belirlemesi

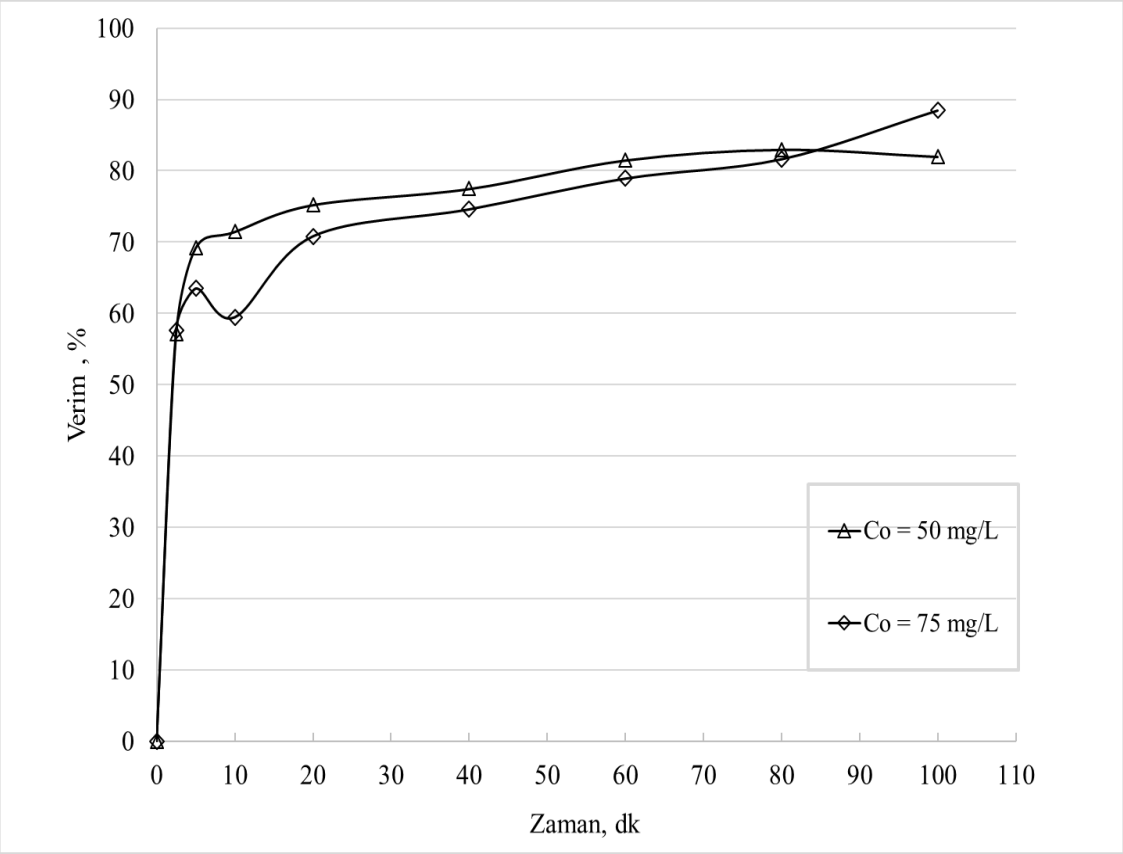
Bu aşamaya kadar yapılan adsorpsiyon çalışmaları ve alınan sonuçlar neticesinde 600 ^{0}C'de şartlandırılan alüminanın diğer şartlanmış alümina örneklerine oranla daha verimli olduğu görülmüştür. Alümina 600 ^{0}C üzerine yapılan spesifik deneyler ile adsorpsiyona ait süre ve pH etkisi daha detaylı incelenmiştir. Alümina 600 ^{0}C için farklı pH değerleri için verim incelendiğinde ilk 20 dakika boyunca çok hızlı bir adsorpsiyon gerçekleştiği Şekil 4.8'de görülmektedir. 20. Dakikadan itibaren adsorpsiyon hızı yavaş da olsa artmaya devam etmiştir. pH etkisi açısından bakıldığında pH 4-7 aralığında yapılan bu çalışmada verimlerin birbirine çok yakın olduğu ve sürekli paralel bir şekilde seyrettiği görülmektedir. Yine grafikten anlaşılacağı üzere en etkin verim 80-100. dakikalar arasında alınmıştır. En yüksek verimin % 80-81 olduğu ve pH 5-6 aralığında elde edildiği görülmüştür. Bu verilerden yola çıkılarak pH 5-6 arasında adsorpsiyon veriminin daha yüksek olduğu ve 80-100 dakikalar arasında doygunluğa ulaştığı sonucuna ulaşılmaktadır.



Şekil 4.8: Alümina 600 ^{0}C için pH ve Süre Belirlemesi.

4.7 Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Süre Belirlemesi

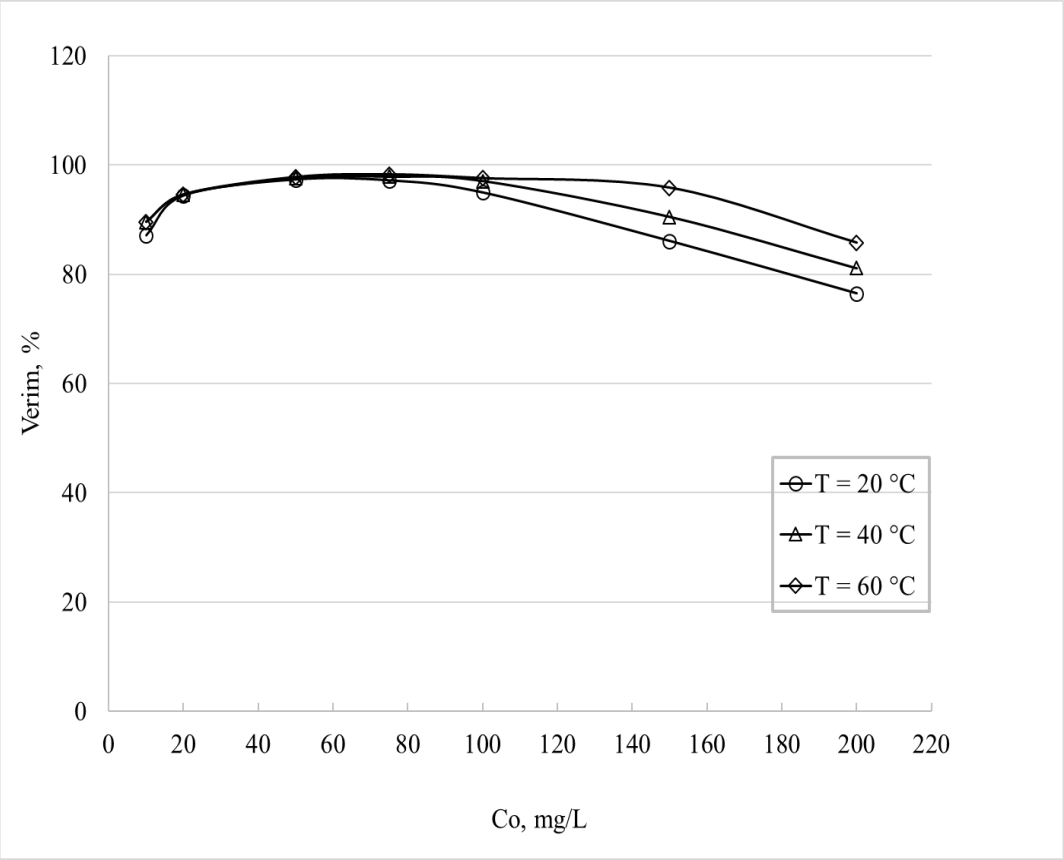
Alümina 600 ^{0}C adsorbantı için pH 5 ayarlı iki farklı konsantrasyonda fosfat çözeltisi ile başlangıç konsantrasyonun adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Sonuçlara göre ilk 5 dakika içerisinde çok hızlı bir adsorpsiyon gerçekleşmiştir (Şekil 4.9). İlk 5 dakikadan sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamakla birlikte verim artmaya devam etmiştir. Sonuçlardan elde edilen grafik incelendiğinde 75 ppm'lik fosfat çözeltisi ile 50 ppm'lik fosfat çözeltisi verimlerinin birbirine paralel olduğu görülmektedir. 50 ve 75 ppm fosfat konsantrasyonlarında verim 20. Dakikadan itibaren optimumlaşmaya başlamış ve 75 pmm'lik fosfat çözeltisinde 100. Dakikada verimin % 88 olduğu görülmüştür. Buna karşın 50 ppm konsantrasyonda verim 100. dakikada % 81.98 olmuştur. Yapılan çalışmalar neticesinde yüksek konsantrasyonlu fosfat çözeltilerinde adsorpsiyon verimi daha yüksek olmuştur.



Şekil 4.9: Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Süre Belirlemesi.

4.8 Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Sıcaklık Belirlemesi

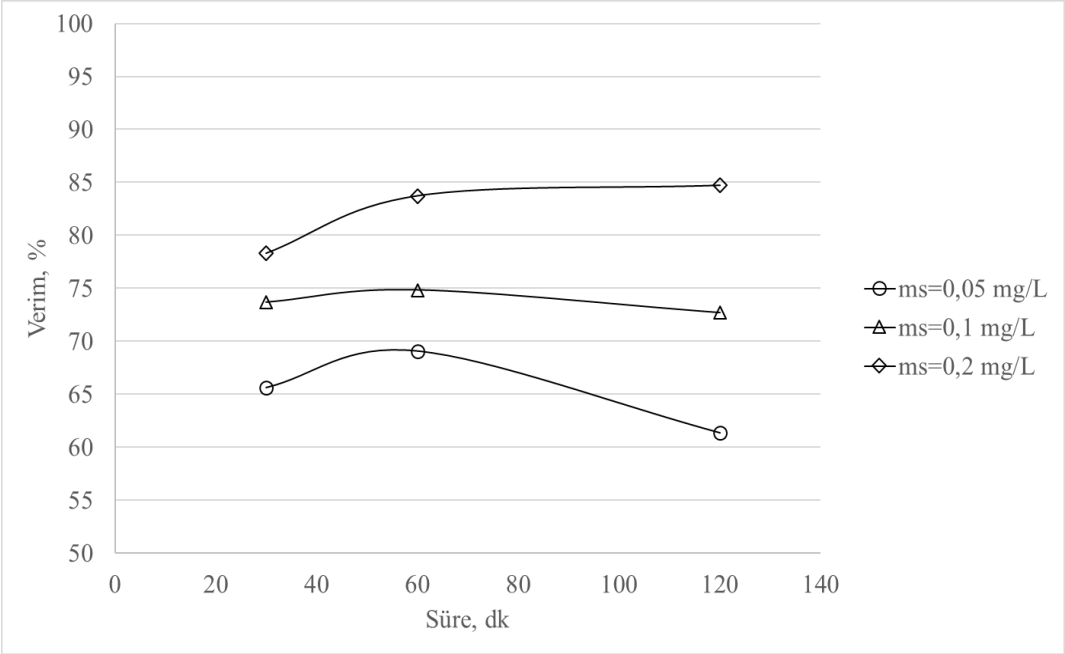
Alümina 600 ^{0}C için konsantrasyon ve sıcaklığa bağlı verilerden elde edilen grafik incelendiğinde 100 ppm'lik fosfat çözelti konsantrasyonuna kadar her 3 sıcaklık için de birbirine yakın verim elde edildiği görülmüştür (Şekil 4.10). Başlangıç konsantrasyonun 75 ppm den az olduğu durumlarda adsorbsiyon sıcaklığının etkisinin olmadığı ve verimin % 98 civarında olduğu görülmektedir. Başlangıç konsantrasyonu 100 ppm için verim % 97 iken 150 ppm için verim % 95 düzeyine inmiştir. 60 ^{0}C sıcaklık için verim 75 ppm fosfat çözeltisi noktasında maksumum düzeyde gerçekleşirken, başlangıç konsantrasyonu arttıkça, verim kısmen de olsa azalmaya başlamıştır ve 200 ppm için verim % 85 düzeyine inmiştir. Aynı şekilde 40 ve 20 ^{0}C sıcaklık için 500 ppm'de verim % 97 dolayında iken, 100 ppm'den itibaren verim düşmeye başlamış ve % 81 düzeyine inmiştir.



Şekil 4.10: Alümina 600 ^{0}C için Konsantrasyon ve Sıcaklık Belirlemesi.

4.9 Atık Su Arıtma tesisinden Alınan Ham Su Üzerine Miktar ve Süre Etkisi

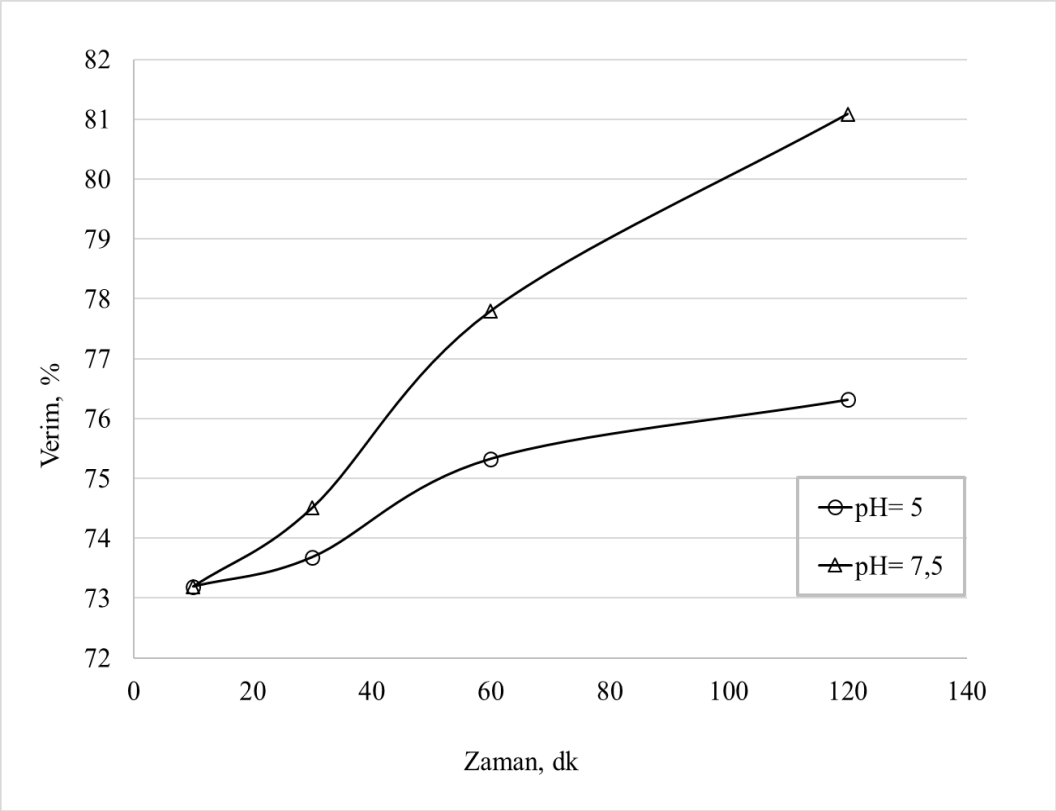
Tezin ikinci aşamasında gerçek atık su örneklerinde optimum adsorbsiyon şartlarının belirlenmesi için arıtma işlemine tabi tutulmamış ham su örnekleri ile çalışıldı. Bir evsel atık su tesisinden alınan ham su örneği üzerine yapılan çalışmalar neticesinde oluşan, miktar ve süreye bağlı grafik incelendiğinde deneysel verilerle uyumlu sonuçlar elde edilmiştir. Şekil 4.11' de atık su arıtma tesisinden alınan arıtılmamış ham su örneği için konsantrasyon ve süre grafiği gösterilmiştir. Alümina 600 ^{0}C için 0.05 – 0.1 – 0.2 gr adsorbant miktarı ile elde edilen sonuçlar, deneysel verilerden elde edilen veriler ile karşılaştırılmıştır. 0.05 gr adsorbant miktarı ile verim 30. Dakikada % 65 ile başlamış 120. dakikada % 61 olmuştur. 0.1 gr adsorbant miktarı için verim 30. dakikada % 73 ile başlamış 120. dakika % 72'ye düşmüştür. 0.2 gr adsorbant için verim 30. dakikada % 78, 60. dakikada % 83 ve 120. dakikada % 84 olarak gerçekleşmiştir. Grafikten de anlaşılacağı üzere 0.2 gr adsorbant miktarının ham su örneği üzerindeki veriminin daha fazla olduğu ve 60. Dakikadan itibaren verimin % 83-84 düzeyinde olduğu görülmüştür. Bu sonuç adsorpsiyon çalışmalarının olumlu sonuçlandığını göstermektedir.



Şekil 4.11: Ham Su İçin adsorbant miktarı ve Süre Etkisi.

4.10 Atık Su Arıtma tesisinden Alınan Ham Su Üzerine pH ve Süre Etkisi

Atık su arıtma tesisinden alınan ham su örneği üzerine pH ve süre etkisi incelendi. Şekil 4.12 de atık su arıtma tesisinden alınan arıtılmamış ham su örneği için pH ve süre grafiği gösterilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde pH 5 ve pH 7.5'te zamana bağlı olarak verimin arttığı görülmektedir. pH için zamana bağlı verim incelendiğinde 30. dakikada % 73.68 verim, 60. dakikada % 75.32 ve 120. dakikada % 76.31 verim elde edilmiştir. pH 7.5 için zaman bağlı verim incelendiğinde 30. dakikada % 74.50 verim, 60. dakikada % 77.79 ve 120. dakikada % 81.08 verim alınmıştır. Grafikten de anlaşılacağı üzere ham su üzerine pH etkisi, adsorpsiyon verimini artıracak yönde olmuş en iyi verim pH 7.5 ile alınmıştır. Sentetik numunelerden elde edilen daha önceki deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında pH 5-7 aralığında etkin verim alındığı, ham su sonuçlarının da bunu doğruladığı görülmektedir.



Şekil 4.12: Ham Su İçin pH ve Süre Etkisi.

4.11 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyon izotermi için 20, 40, 60 ^{0}C'ta 3 farklı sıcaklık için deneysel çalışma yapılmıştır. Deneysel veri sonuçlarına göre langmuir ve freundlich adsorpsiyon izoterm grafikleri çizilmiş ve birbiri ile karşılaştırılmıştır. Tablo 4.1'de adsorpsiyon izoterm deneysel sonuçları, Tablo 4.2'de langmuir izoterm katsayıları ve Tablo 4.3' de freundlich izoterm katsayıları gösterilmiştir. Tablolardaki veriler kullanılarak Şekil 4.13' te langmuir adsorpsiyon izoterm grafiği ve Şekil 4.14' te freundlich adsorpsiyon izoterm grafiği gösterilmiştir. Deneysel veri sonuçları incelendiğinde, langmuir adsorpsiyon izoterm verilerinde kolerasyon değerinin (R^2) 20 ^{0}C sıcaklıkta 0.96 değerde, 40 ^{0}C sıcaklıkta 0.95 ve 60 ^{0}C sıcaklıkta 0.88 değerinde olduğu görülmüştür. Aynı şekilde deneysel veri sonuçlarını freundlich adsorpsiyon izotermine göre incelediğimizde kolerasyon değerinin (R^2) 20 ^{0}C sıcaklık için 0.53 diğer sıcaklıklar olan 40 ^{0}C' ta 0.46 ve 60 ^{0}C' ta 0.42 olduğu görülmektedir. Adsorpsiyon izotermleri korelasyon değerlerine bakıldığında 20 ^{0}C sıcaklıkta en yüksek korelasyon değerinin olduğu ve sıcaklık artışı ile değerde bir düşme görülmektedir. Sıcaklığa bağlı olarak korelasyon değerinde düşüş meydana gelmesine karşın freundlich izotermi, langmuir izotermine göre daha düşük korelasyon değerleri göstermiştir.

Tablo 4.1: Adsorpsiyon İzoterm Deneysel Sonuçları.

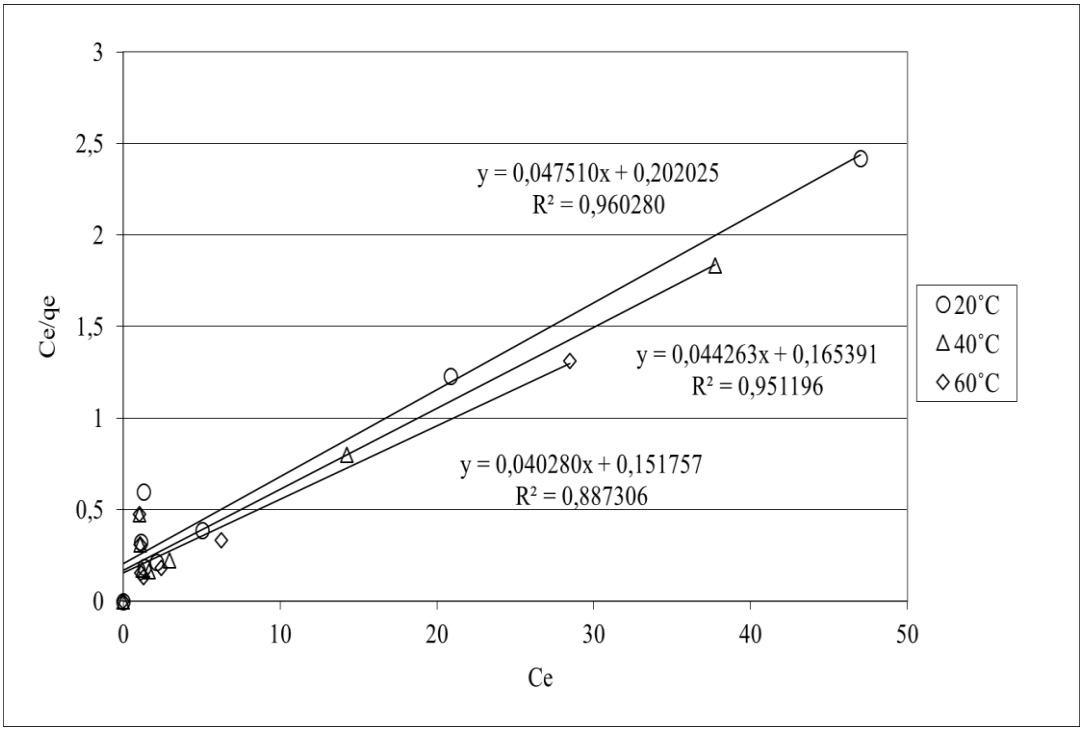
PO4 Fosfat mg/L	Ce, mg/L (20˚C)	Ce, mg/L (40˚C)	Ce, mg/L (60˚C)	qe (20˚C)	qe (40˚C)	qe (60˚C)
0	0	0	0	0	0	0
10	1.29	1.04	1.04	2.15	2.19	2.19
20	1.12	1.08	1.08	3.46	3.47	3.47
50	1.33	1.22	1.1	7.13	7.15	7.16
75	2.12	1.62	1.3	9.99	10.06	10.09
100	5.043	2.95	2.42	13.06	13.33	13.39
150	20.87	14.25	6.25	16.97	17.8	18.8
200	47.02	37.76	28.5	19.42	20.57	21.73

Tablo 4.2: Langmuir İzoterm Katsayıları.

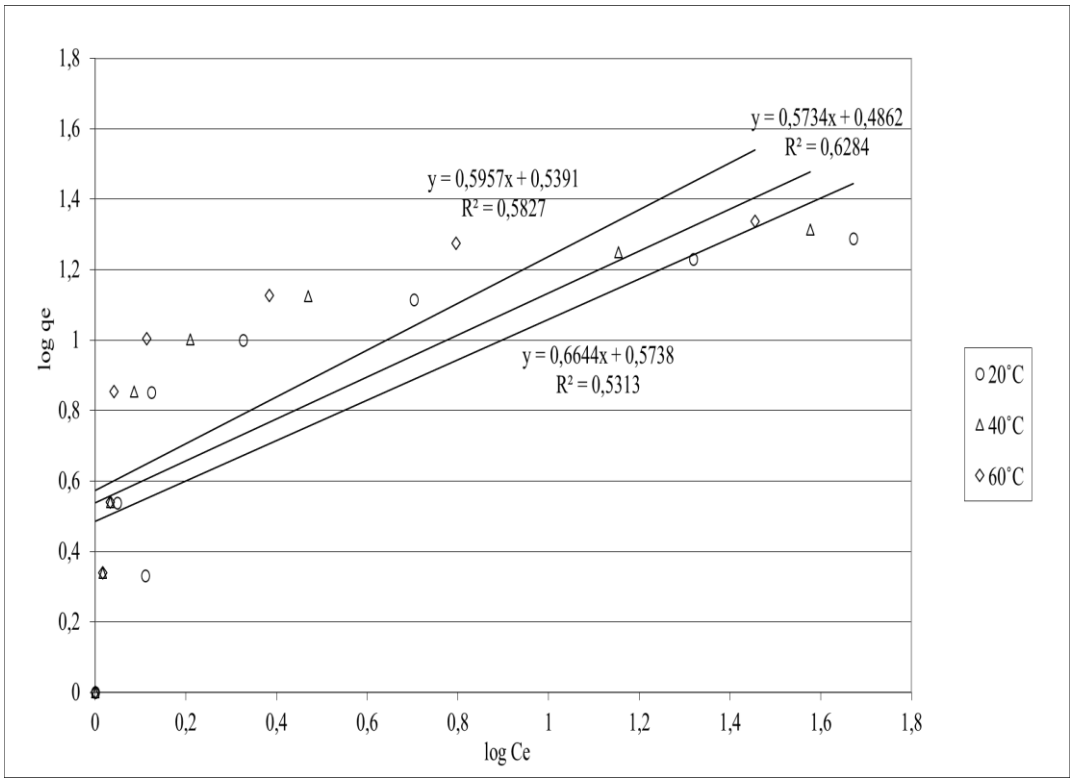
Sıcaklık	Langmuir adsorpsiyon izotermi		
t (C°)	Q°	b	R^2
20	21.0482	0.2352	0.9603
40	22.5922	0.2676	0.9512
60	24.8262	0.2654	0.8873

Tablo 4.3: Freundlich İzoterm Katsayıları.

Sıcaklık	Freundlich adsorpsiyon izotermi		
t (C°)	K_F	n	R^2
20	3.0634	0.5734	0.6284
40	3.4602	0.5957	0.5827
60	3.7482	0.6644	0.5313



Şekil 4.13: Langmuir Adsorpsiyon İzoterm Grafiği.



Şekil 4.14: Freundlich Adsorpsiyon İzoterm Grafiği.

Grafikler değerlendirildiğinde Langmuir adsorpsiyon izoterm grafiğinde doğruluk oranını belirleyen korelasyon değerinin (R^2) 0.96 gibi yüksek bir oran olduğu, freundlich adsorpsiyon izoterm grafiğinde ise kolerasyon değerinin (R^2) 0.53 gibi bir değer olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkılarak adsorpsiyonun langmuir izotermine uygun olarak gerçekleştiği görülmektedir.

5. DEĞERLENDİRME

Adsorbsiyon çalışmalarını içeren literatürde adsorbant olarak aktif kömür, boksit, atık çamur, tarımsal atıklar, demir hidroksit gibi farklı malzemelerin kullanıldığı görülmektedir. Özellikle fosfat giderimi amacıyla kullanılan adsorbantlar incelendiğinde; boksit, atık çamurlar ve tarımsal kaynaklı maddeler ile yapılmış olan adsorpsiyonlar ile karşılaşılmıştır. Bu adsorpsiyonlar ile alüminanın adsorbant olarak kullanıldığı bu tez çalışması karşılaştırıldığında alümina veriminin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Adsorpsiyona etki eden parametrelerin diğer literatür çalışmalarına oranla daha geniş tutulması, farkı parametrelerin birbiri ile karşılaştırılması adsorpsiyonun başarısı açısından önem arz etmektedir. Sonuçlar detaylı olarak incelendiğinde;

- Alüminanın adsorbant olarak kullanıldığı bu tez çalışmasında % 95-98 aralığında bir verim elde edilmesi adsorpsiyonun başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir.
- Farklı sıcaklıklarda (20 - 40 - 60 ^{0}C'de) gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmalarında her ne kadar 60 ^{0}C sıcaklıkta daha yüksek bir verim elde edilmiş olsa da diğer iki sıcaklıkta da verimin % 90 üzerinde olduğu görülmüştür. Bu sonuca göre alümina ile fosfat adsorpsiyonunun sıcaklıktan etkilenmeden ilerlediği söylenebilir. Isıtma işlemi gerektirmeyeceğinden bu yöntemin kolay ve uygulanabilir bir yöntem olduğu sonucuna varılabilir.
- pH'ın adsorpsiyon üzerine etkisinin belirlenmesi için yapılan deneysel çalışmalarda, 600 ^{0}C'de şartlandırılan alümina adsorbantı ile en yüksek verimin pH 4-7 aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Bu durum herhangi bir pH ayarlamasına gerek kalmadan, arıtma proseslerine doğrudan alümina eklenerek, fosfat gideriminin yapılabileceğini göstermektedir.
- Farklı sıcaklıklarda (105, 400, 600 ^{0}C) şartlandırılan alümina adsorbantları karşılaştırıldığında her birinin yüksek bir verim sağladığı görülmüştür. Bu durumda, 3 farklı sıcaklıkta şartlandırılmış örneklerin fosfat gideriminde adsorbant olarak kullanılabileceği görülmüştür.

- Adsorpsiyonun yüksek verimle gerçeklemesi alüminyum endüstrisinden elde edilen arıtma çamuru için bir kullanım alanı oluşturmuştur.
- Çevresel bir sorun olan fosfatın bertarafında oldukça kolay, ekonomik uygulanabilir bir adsorpsiyon çalışması olmuştur.
- Adsorpsiyon süresinin belirlenmesi için yapılan çalışmada 80-100 dakikalık sürede optimum verim elde edilmiştir. Fosfat giderimi çok kısa bir zaman diliminde gerçekleşmiştir. Bu sonuç, alümina ile fosfat giderimin zamandan tasarruf sağladığı ve bu adsorpsiyonun uygulanabilirliğini göstermiştir.
- Laboratuvar ormanında sentetik fosfat numuneleri ile gerçekleştirilen adsorpsiyon çalışmaları ile elde edilen veriler, arıtma tesisinden alınan arıtılmamış ham su örrneklerine uygulandığında benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu sonuç adsorpsiyonun başarılı şekilde uygulandığını göstermektedir.

Sonuç olarak, alüminyum endüstrisi atık çamurlarından elde edilen alümina ile çevresel açıdan büyük bir sorun teşkil eden ve arıtımı oldukça pahalı olan fosfatın adsorpsiyon yöntemi ile yüksek verim sağlanarak giderilebileceği tespit edilmiştir.

KAYNAKLAR

[1] Şahin S., (2008), "Boksitlerden Alümina Üretim Sürecinde Yer Alan Buharlaştırma İşleminin Teknolojik Esasları", Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 24 (1-2), 291-307.

[2] Web 1, (2012), http://www.aso.org.tr/wp-content/uploads/2017/09/17.pdf (Erişim Tarihi: 14/04/2019).

[3] Vilando A.C., Caparanga A. R., Lu M.C., (2019), "Enhanced recovery of aluminum from wastewater using a fluidized bed homogeneously dispersed granular reactor", Chemosphere, 223 (2019), 330-341.

[4] Beyhan M., (2003), "Atık Çamurlar Ve Doğal Malzemeler İle Sulardan Florür İyonu Gideriminin Araştırılması", Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[5] Web 2, (2019), https://inovatifkimyadergisi.com/aktif-alumina, (Erişim Tarihi: 17/04/2019).

[6] Web 3, (2019), http://expert.com.tr/?page_id=581, (Erişim Tarihi: 18/04/2019).

[7] Özbay İ., Kavaklı M., (2008), "Alüminyum Sektörü Endüstriyel Atıksu Arıtma Tesisleri Kontrolü ve İşletme Sorunlarının Çözümlerine Yönelik Uygulanabilir Öneriler", Blacksea International Environmental Symposium August 25-29, 2008-Giresun/Turkey.

[8] Web 4, (2019), http://www.maden.org.tr/resimler/ekler/fbce4c1d7c425ba_ek.pdf (Erişim Tarihi: 30/05/2019).

[9] Web 5, (2019), http://www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/fosfat, (Erişim Tarihi: 30/05/2019).

[10] Snoeyink L V., Jenkins D.,(1980), "Water Chemistry ", John W&Sons ınsc.

[11] Öztürk B., (1991), "Atık Sulardan Fosfat Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi.

[12] Tez Z., GÜMGÜM B., "Teknik Alüminyumoksıt Yardımıyla Atık Sulardan Fosfat Giderilmesi ve Geri Kazanılması", Ekoloşi Çevre Dergisi, Nisan-Mayıs, Haziran (1996), 19.

[13] Halıcı Z., (2016), "Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyon Yöntemiyle Fosfat Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.

[14] Dursun Ş., Oktaç N.H., (2005), "Evsel Atık Sudan Çökeltmeyle Fosfat Giderim Metotlarının Karşılaştırılması", Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi Fen Dergi, Sayı 26 (2005) 51- 58.

[15] Altundoğan H.S., (1998), "Boksit Kullanarak Sulardan Fosfat Giderilmesi", Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi.

[16] Sedlak R., (1991), "Phosphorus And Nıtrogen Removal From Municipal Wastewater Principles and Practice", Second Edition, CRC Press Taylor & Francis Croup.

[17] ResGaz 1, (2004), Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 31 Aralık 2004 tarih ve 25687 sayılı Resmi Gazete.

[18] Aydın S., (2010), "Arsenat ve Arsenit İyonlarının Modifiye edilmiş Beydellit, Zeolit ve Sepiyolit Mineralleri ile Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü.

[19] Atalay Sönmez N., (2014), "Sulardan Adsorpsiyon Yöntemi ile Bor Giderimi", Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi.

ÖZGEÇMİŞ

Züleyha YAZICI 1984 yılında Trabzon'da doğdu. Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2010 yılında başarıyla mezun oldu. Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı. 2009 yılından bu yana Kocaeli Büyükşehir Belediyesinde Kimyager olarak çalışmaktadır.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Yazıcı Z., Çelen M., (2019), "Alüminyum Endüstrisi Kimyasal Çamurları ile Atık Sulardan Fosfat Giderimi", Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Lisansüstü Araştırmalar Sempozyumu ve Tanıtım Günleri, 86, Gebze, Kocaeli, 17-18 Haziran.